

**PHOTOCHEMISCHE
EFFEKTE AN SILBEROXID-DECKSCHICHTEN
AUF SILBER-AUFDAMPFELEKTRODEN IN
ALKALISCHEN LÖSUNGEN**

von
Alexander Breitenstein
—
aus
Leuna

1969 № 2 3 4



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546303_0094

**PHOTOCHEMISCHE
EFFEKTE AN SILBEROXID-DECKSCHICHTEN
AUF SILBER-AUFDAMPFELEKTRODEN IN
ALKALISCHEN LÖSUNGEN**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Alexander Breitenstein

aus

Leuna

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 4. 6. 1969

Dekan: Prof. Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter: Universitätsdozent Dr. H. Göhr
Zweitberichterstatter: Prof. Dr. W. Jaenicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1967 bis April 1969 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Universitätsdozent Dr. H. Göhr für die Themenstellung und für viele anregende Diskussionen bei der Durchführung der Arbeit.

An dieser Stelle danke ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Deutschen Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung und Problemstellung	6
II	Meßtechnische Anordnung	
.1	Herstellung und Beschaffenheit der Versuchselektroden	8
.2	Anordnung der elektrochemischen Zelle	10
.3	Schaltung für potentiostatische Messungen	12
.4	Schaltungen für galvanostatische Messungen	13
.5	Einrichtung zur Belichtung der Silberelektroden	16
III	Thermodynamische Daten	17
IV	Ruhepotentiale in 0,1 m KOH	
.1	Ruhepotentialänderungen durch Belichtung einer mit Ag_2O bedeckten stationär stromlosen Elektrode	18
.2	Ruhepotentiale einer teilweise mit Ag_2O bedeckten Elektrode nach Belichtung bei konstanten Potentialen	22
.3	Ruhepotentialänderungen einer teilweise mit Ag_2O bedeckten Elektrode durch Belichtung in stromlosen instationären Zuständen	24
V	Galvanostatische Messungen in 0,1 m KOH	
.1	Messungen des Potential-Zeitverlaufs und der Ladungsumsätze bei konstant vorgegebenem Strom mit und ohne Belichtung	25
.2	Messungen des Potential-Zeitverlaufs und der Ladungsumsätze bei periodisch vorgegebenen Strom-Rechteckimpulsen mit und ohne Belichtung	30

VI	Potentiostatische Messungen	32
.1	Oxidschicht-Umsätze in 0,1 m KOH bei kontinuierlicher Potentialänderung ohne Belichtung	33
.2	Veränderung der Oxidschicht-Umsätze in 0,1 m KOH infolge Belichtung während des Potentialanstieges	35
.3	Veränderung der Oxidschicht-Umsätze in 0,1 m KOH infolge Belichtung bei konstantem Potential	36
.4	Strom-Zeitverlauf bei 5 ms Belichtung und konstantem Potential in 0,1 m und 1 m KOH	38
.5	Strom-Zeitverlauf bei Belichtung bis zu 2 s und konstantem Potential in 0,1 m KOH	41
.6	Strom-Zeitkurven und Ladungsumsätze bei 10 min Belichtung und konstantem Potential an einer dünnen Ag_2O -Deckschicht in 0,1 m KOH	42
.7	Strom-Zeitverlauf und Ladungsumsätze bei 10 min Belichtung und konstantem Potential an dicken Ag_2O -Deckschichten in 0,1 m, 5 m und 10 m KOH	45
.8	Strom-Zeitverlauf bei 150 μs Belichtung mit hoher Lichtintensität bei konstantem Potential in 0,1 m KOH	49
.9	Ladungsumsätze bei mindestens 30 min Belichtung auf frisch aufgedampften Elektroden in 0,1 m KOH	52
VII	Anodische Folgeprozesse der Belichtung	54
.1	Oxydationszahlen von Primär- und Sekundärprodukten der Belichtung an aufgerauhten Elektroden	54
.2	Stoffliche Natur der Produkte	56
.3	Reaktionsschema	58
.4	Diskussion des Strom-Zeitverlaufs bei Belichtung, insbesondere Initialvorgänge	61
.5	Modell für den Strom-Zeitverlauf bei Belichtung	64

.6 Strom-Zeitverlauf bei und nach Belichtung mit intensivem Blitzlicht	68
.7 Zum Einfluß der Temperaturerhöhung durch Lichtabsorption	69
Zusammenfassung	71
Anhang: Impulsgenerator	73
Literaturverzeichnis	77
Liste der wichtigsten verwendeten Symbole	79
Lebenslauf	

I Einleitung und Problemstellung

Die anodischen Reaktionen des Silbers in wässrigen Lösungen sind schon von vielen Autoren beschrieben worden^{1-24,30-32,43}. Mit zunehmender anodischer Polarisation einer Silberelektrode in alkalischer Lösung, finden bei charakteristischen Potentialen^{6, 25} mit Ladungsdurchtritt verbundene Phasengrenzreaktionen statt. Hierbei entstehen nacheinander die folgenden Reaktionsprodukte an der Oberfläche der Elektrode. Zunächst bildet sich eine zweidimensionale Bedeckung mit einer Chemisorptionsschicht aus²⁵. In diesem Bereich geringer Ladungsumsätze sind zwei, sonst vernachlässigbare, Konkurrenzreaktionen zu berücksichtigen: Geringe anodische Silberauflösung und Lösung von Sauerstoff im Silber^{41, 47}.

Noch bevor sich eine vollständige monomolekulare Bedeckung ergibt, erfolgt die dreidimensionale Deckschichtbildung von AgOH ^{25, 26}. Durch stromlose Umwandlung des AgOH in Ag_2O und weiterhin durch direkte Oxydation des Silbers bildet sich eine Ag_2O -Deckschicht^{6, 25} aus.

Kristallchemische Untersuchungen ergaben für das Ag_2O eine Cuprit-Struktur, bei der die kubisch-raumzentriert angeordneten Sauerstoffatome tetraedrisch von Silberatomen umgeben sind ($a = 4,72 \text{ \AA}$)^{42, 43}. Die Ähnlichkeit dieser Struktur mit der des Silbers kann möglicherweise durch das Eindringen der O^{2-} -Ionen in das Silbergitter erklärt werden. Dieser Transport der Sauerstoff-Ionen scheint der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sowohl für die Ausbildung dickerer Ag_2O -Deckschichten als auch bei der Bildung der nächst höheren Oxydationsstufe des Silbers des AgO zu sein¹⁷. Bei höheren Potentialen wird in einer autokatalytischen Reaktion anodisch Ag_2O zu AgO oxydiert^{6, 27}.

Als Ergebnis von Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen geben Scatturin und Bellon⁴² die Struktur des AgO als monoklin an. AgO enthält kristallographisch und chemisch verschiedene, kovalent gebundene Silberatome Ag^+ ($4d^{10}$) und Ag^{3+} ($4d^8$). Der Diamagnetismus der Verbindung schließt die Anwesenheit von Ag^{2+} ($4d^9$) aus.

Gossner und Polle⁴³ haben ein weiteres Oxid AgO_x mit kubisch-flächenzentriertem Gitter nachgewiesen. Möglicherweise handelt es sich hier um ein AgO mit Ag^{2+} ($4d^9$), das nur als dünne Oberflächenschicht auf Ag_2O entsteht.

Einige Autoren^{44, 45, 46} halten noch die Ausbildung einer Ag_2O_3 -Deckschicht für wahrscheinlich, bevor bei noch höherer anodischer Polarisierung die Sauerstoffentwicklung einsetzt und den wesentlichen Teil des Ladungsumsatzes beansprucht. Die Unterscheidung der AgO - und Ag_2O_3 -Deckschichten ist problematisch. Es scheint aber so, daß im wesentlichen Ag^+ ($4d^{10}$) in Ag^{3+} ($4d^8$) umgewandelt wird und das Verhältnis dieser beiden Oxydationsstufen je nach Bedingung der Umbildung variabel ist, so daß keine feste Stöchiometrie anzugeben ist.

Der Zerfall des Silber(I)-Oxides bei Belichtung ist schon länger bekannt³⁴⁻³⁷. Er entspricht dem photographischen Prozeß an Silberhalogeniden. Man kann annehmen, daß bei photochemischen Zerfall des Halbleiters Ag_2O zunächst unter Absorption eines Quants ein Ladungsträgerpaar Elektron-Defektelektron entsteht. Die Elektronen werden in Folgeprozessen von Silber-Ionen (z.B. an Fehlstellen) eingefangen. So gebildete benachbarte Atome können sich dann zu Silberkeimen zusammenlagern. Die Defektelektronen entladen entsprechend Sauerstoff-Ionen im Gitter zu Atomen, die rekombinieren können. Über den Mechanismus und die Geschwindigkeit dieser Vorgänge scheint aber bisher wenig bekannt zu sein³⁷.

Bei der Belichtung des Oxids als Deckschicht auf Silber bei vorgegebenen höheren Potentialen ist zu erwarten, daß beim Zerfall entstehende Produkte oder Zwischenprodukte anodisch oxidiert werden können, woraus Informationen über den Mechanismus des Zerfalls zu erwarten sind.

II Meßtechnische Anordnung

II.1 Herstellung und Beschaffenheit der Versuchselektroden

Die zu den Messungen in dieser Arbeit verwendeten Silberelektroden wurden in einer Hochvakuumapparatur aufgedampft. Es konnten so bequem reproduzierbare Oberflächen ausreichender Reinheit hergestellt werden. Das Vakuum wurde mit einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe (Leybold 45) erzeugt. Zwei nachgeschaltete Kühlfallen, gekühlt mit flüssiger Luft, ermöglichten im Aufdampfraum einen Enddruck unter 10^{-5} Torr während des Aufdampfens.

Die eingebrachten Silberproben wurden auf einen elektrisch geheizten Wolframband verdampft. Der Silberdampf kondensierte sich auf einen Glaszylinder und der Stirnfläche eines Goldkonus (Bild 1). Der Konus mit der aufgedampften Silberschicht diente anschließend für die elektrochemischen Untersuchungen als Versuchselektrode. Da der Glaszylinder den Konus stets in der gleichen Lage fixierte, war es möglich, bei annähernd gleichen Aufdampfgeschwindigkeiten, (regelbar durch Heizstrom) reproduzierbare Schichtdicken zu erzeugen.

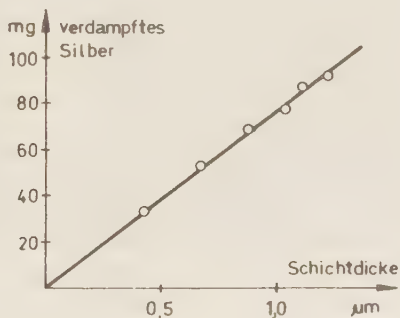
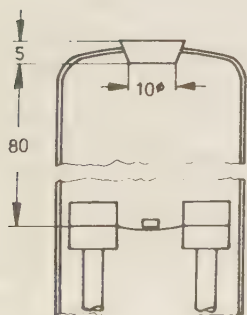


Bild 1 Aufdampfvorrichtung

Bild 2 Eichkurve für Schichtdicke

Durch Auswiegen von bedampften Glimmerblättchen konnte bei Annahme einer normalen Dichte des aufgedampften Silbers von $10,50 \text{ g/cm}^3$ die in Bild 2 dargestellte Eichkurve erhalten werden. Aus der erhaltenen Geraden läßt sich die mittlere Schichtdicke als Funktion der eingewogenen Silbermenge ermitteln, unter der Voraussetzung, daß ein Vakuum von ca. 10^{-5} Torr vorhanden war und eine Verdampfungsdauer von annähernd 60 s eingehalten wurde.

Die Reinheit des verwendeten Aufdampfmaterials betrug 99,999%. Vor dem Bedampfen wurde die Oberfläche des Goldkonus geschliffen. Dabei diente als Schleifmittel auf der zuletzt verwendeten Polierscheibe ein Diamant-Plastikum (0,25 N, Winter). Anschließend wurde mit Alkohol, Salpetersäure und destiliertem Wasser die vorhandenen Schleifrückstände beseitigt. Die noch verbliebenen Schleifrillen waren nicht sehr tief, denn nach dem Aufdampfen des Silbers waren nur noch geringe Spuren in der Aufdampfschicht erkennbar. Dies zeigt Bild 3a.

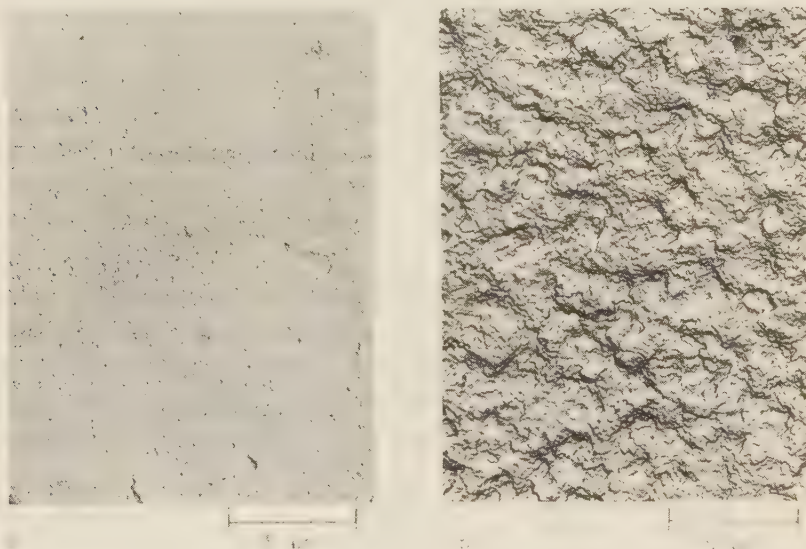


Bild 3 Elektronenmikroskopische Aufnahmen
 a: einer frisch aufgedampften Silberoberfläche;
 b: einer durch mehrmalige Ag_2O -Deckschichtbildung und Reduktion aufgerauten Silberoberfläche

Durch mehrmalige Bildung und Reduktion einer Ag_2O -Deckschicht wird die Silberoberfläche aufgeraut. Dies zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme einer Versuchselektrode nach dieser Prozedur in 10 m KOH (Bild 3b). Zur Reduktion der bei der letzten Oxydation gebildeten Deckschicht wurde eine kathodische Ladung von 500 mC/cm^2 benötigt; dies entspricht einer Dicke der gebildeten Ag_2O -Deckschicht von $1,6 \mu\text{m}$. Zur Bildung dieser Deckschicht wird eine Silberschicht von im Mittel $0,53 \mu\text{m}$ Dicke verbraucht.

Die unveränderte Versuchselektrode (Bild 3a) wird in dieser Arbeit als "glatte Elektrode" bezeichnet. Im Gegensatz dazu ist eine "rauhe Elektrode" (Bild 3b) durch eine mindestens zehnmalige Bildung und Reduktion einer Ag_2O -Deckschicht zustande gekommen. Der Rauigkeitsfaktor r der Elektrode, d.h. das Verhältnis der wahren zur geometrischen Oberfläche wird durch diese Behandlung etwa 30mal größer als an der glatten Elektrode. Dies folgt durch Vergleich der zur Sauerstoff-Chemisorption verbrauchten Ladungen und der Doppelschichtkapazitäten an beiden Elektrodentypen²⁵.

Die Anzahl der Silber-Oberflächenatome unter der Annahme einer ideal glatten Oberfläche ($r = 1$) bei Verwendung der Molmasse $M = 107,87 \text{ g/Mol}$, der Dichte $\rho = 10,50 \text{ g/cm}^3$ und der Loschmidt-konstanten $N_L = 6,024 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$ beträgt:

$$\sigma = \left(\frac{N_L \cdot \rho}{M} \right)^{\frac{2}{3}} = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ Atome/cm}^2$$

Wenn zur Oxydation eines Oberflächenatoms $z = 1$ Elementarladungen verbraucht werden, entspricht dies einer Ladung für die Bildung einer monomolekularen Schicht von

$$q = 0,25 \text{ mC/cm}^2.$$

II.2 Anordnung der elektrochemischen Zelle

Das Elektrolysegefäß war für alle Versuche in gleicher Weise aufgebaut. Der bedampfte Goldkonus wurde als Versuchselektrode von unten in eine konisch geschliffene Öffnung eines Glasgefäßes angedrückt. Als Dichtung diente ein Teflonband. Die Gegenelektrode (als zweite Stromzuführung zur Lösung) bestand aus

einem Platinblech in einem Glasrohr, das mit einer Glasfritte vom übrigen Elektrolytraum abgeschlossen war. Dadurch ließ sich durch Konvektion bedingter Elektrolytaustausch mit dem übrigen Elektrolysegefäß und Verunreinigung mit gelöstem, an der Gegenelektrode entstehendem Reaktionsgas (O_2 oder H_2), weitgehend vermeiden.

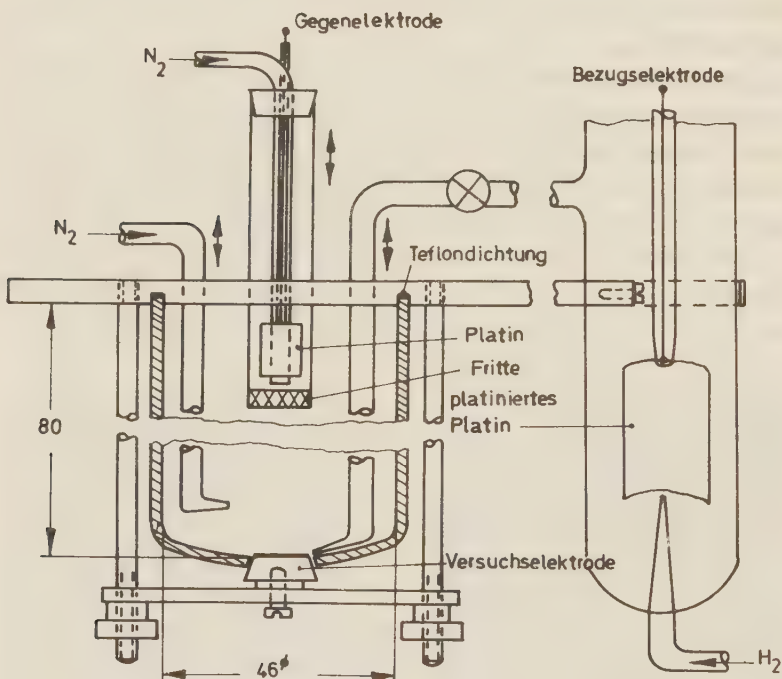


Bild 4 Aufbau des Elektrolysegefäßes

Eine verjüngt ausgezogene Glasröhre diente als Potentialsonde (Lugginkapillare) und war verbunden mit der Bezugselektrode, einer reversiblen Wasserstoffelektrode aus platinisiertem Platin in der gleichen Elektrolytlösung wie die Versuchselektrode. Die Bezugselektrode wurde ständig mit Wasserstoff von 1 atm gespült. Die einzelnen Teile waren an einem Plexiglasträger befestigt und konnten leicht justiert und demontiert werden. Da die unter-

suchten Reaktionen zum Teil lichtempfindlich waren, befand sich die Anordnung in einem lichtdichten Kasten aus Aluminiumblech, der auch als elektrische Abschirmung diente.

Als Elektrolytlösung wurde Kalilauge verschiedener Konzentrationen verwendet, hergestellt aus KOH-Plättchen (p.a.reinst Merck) und doppelt destilliertem Wasser. Spülung mit nachgereinigten Stickstoff sorgte für die Entfernung entwickelter Gase, sowohl im Gegenelektrodenraum als vor den Versuchen auch im Versuchselektrodenraum. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

II.3 Schaltung für potentiostatische Messungen

Durch Vorgabe eines Potentials der Versuchselektrode gegen die Bezugselektrode kann einem elektrochemischen System eine bestimmte Affinität für eine Elektrodenreaktion aufgeprägt und damit Reaktionen selektiv erzwungen werden. Mittels eines elektrochemischen Potentiostaten kann das gewünschte Potential eingestellt werden, indem ein entsprechender Strom durch die Versuchselektrode und die Gegenelektrode erzwungen wird. Im Bereich der Regelgrenzen können beliebige konstante oder sich ändernde Sollspannungen vorgegeben werden, die entsprechend den Regelzeiten der Elektronik und den Werten der geschwindigkeitsbegrenzenden elektrochemischen Impedanzen^{38, 39} mit gewissen Verzögerungen eingestellt werden. Auch bei schnellen Änderungen der an der Versuchselektrode vorliegenden Reaktionspartner z.B. bei Belichtung, werden dadurch hervorgerufene Abweichungen der Ist- von der Sollspannung gleichfalls entsprechend der Regelgrößen ausgeregelt. Für potentiostatische Messungen mit der langsamen Dreieckspannungsmethode⁴⁰ und mit steigenden oder fallenden Treppenfunktionen der Sollspannungen wurde ein "Standardpotentiostat" (Wenking, Regelzeit ca. 10^{-4} s) verwendet. Die Dreieckspannungen können mit einem, durch ein Synchronmotor angetriebenen, mehrgängiges Potentiometer vorgegeben werden (Bild 5). Die Istwerte des Potentials zwischen der Versuchselektrode und der Bezugselektrode wurden mit einem Millivoltmeter (Knick) mit hochohmigem Eingangswiderstand ($R_E \approx 10^{11} \Omega$) gemessen.

Die Registrierung der Strom-Spannungskurven erfolgte mit einem X-Y-Schreiber (Moseley, X-Y-Recorder 135CM). Für die Aufnahme der Strom-Zeitkurven wurde ein empfindlicher Galvanometerschreiber (Kipp, Micrograph BD1) benutzt.

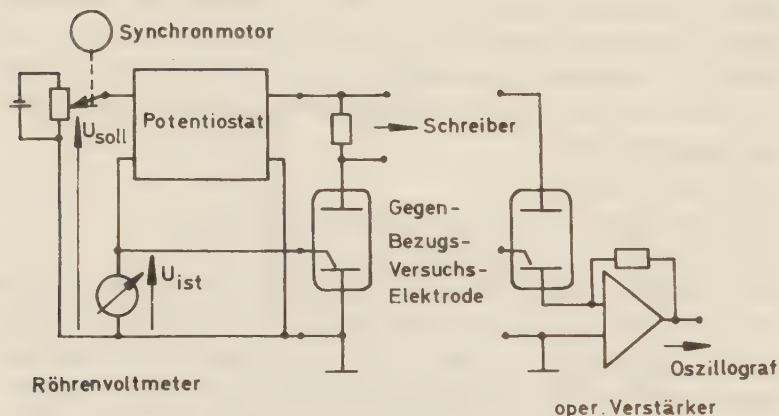


Bild 5 Schaltungen für potentiostatische Messungen

Zur exakten Messung des sich innerhalb des Regelkreises sehr schnell ändernden Stromzeitverlaufes bei Belichtung der Versuchselektrode mit kurzen Blitzlichtimpulsen wurde ein Breitbandpotentiostat (Wenking 6312R, Regelzeit ca. 10^{-6} s) verwendet. Außerdem mußte hierbei für die Registrierung des Stromflusses durch die Zelle die Versuchselektrode mittels eines operativen Verstärkers (Burr-Brown, Typ 1527, Slewing rate 100 V/ μ s) geerdet werden. (Bild 5 rechts). Der dem Strom proportionale Ausgangsspannungsverlauf des Operativen Verstärkers zeichnete ein Speicheroszillograf (Tektronix, 564 mit Differentialverstärkereinschub 2A63) im Speicherbild auf.

II.4 Schaltungen für galvanostatische Messungen

Durch die Vorgabe eines konstanten Stromes kann man unter Umständen einer elektrochemischen Reaktion eine bestimmte Ge-

schwindigkeit aufprägen. Falls man Störreaktionen ausschließen oder deren Anteile am Ladungsumsatz und den der Doppelschichtaufladung durch Bestimmung auf anderen Wegen separieren kann, lassen sich die durch eine bestimmte Reaktion umgesetzten Stoffmengen errechnen. Diese ergeben sich aus den Stromdichten und den Zeiten, in denen sich das Potential innerhalb bestimmter Grenzen verändert, abzüglich der Ladungsumsätze der Konkurrenzvorgänge. Außerdem kann der Potential-Zeitverlauf Auskunft über Reaktions- und Transportvorgänge geben, und es läßt sich die Doppelschichtkapazität damit bestimmen. Die elektrische Schaltung muß gewährleisten, daß trotz zeitlich veränderlichem Lastwiderstand durch die Elektroden ein konstanter Strom fließt.

Für die Vorgabe stromeingeprägter Rechteckimpulse wurde ein Impulsgenerator entwickelt (s. Anhang). Dieser enthält mehrere Kanäle für anodische bzw. kathodische Belastung, die extern triggerbar, in beliebiger Reihenfolge in Serie oder parallel geschaltet werden können, da jeweils nach Ablauf der Impulszeit ein Triggersignal ausgegeben wird. Die Impulszeiten können innerhalb der Dauer $1 \mu\text{s}$ bis 100 s und die Ströme ^{von} $1 \mu\text{A}$ bis $0,5 \text{ A}$ reproduzierbar und kontinuierlich variiert werden. Die Konstanz des geregelten Stromes ist auf weniger als ein Prozent gesichert, sofern die am Lastwiderstand (elektrochemische Zelle) erzeugte Spannung kleiner als 10 V bleibt. Die verwendeten Regeltransistoren sind auf niedrigen Reststrom (kleiner 10^{-8} A) ausgesucht, im Ruhezustand des Impulsgebers konnte also keine meßbare Polarisierung der elektrochemischen Zelle auftreten.

Für die Vorgabe periodischer anodischer oder kathodischer Strom-Rechteckimpulse (Bild 6) sind die Trigger-Aus- und -Eingänge des anodischen und des kathodischen Kanals (2 und 3 in Bild 6) in einem Ring geschaltet, in dem jeweils der Trigger-Ausgang des einen Kanals mit dem Trigger-Eingang des anderen Kanals verbunden ist. Nach einem vom Triggergenerator (1 in Bild 6) gelieferten Startimpuls, läuft diese Kette in periodischer Folge weiter ab. Mittels eines Umschalters kann gewählt werden, ob die anodischen oder die kathodischen Strom-Rechteckimpulse die

elektrochemische Zelle belasten. Die Impulse der anderen Polarität sind dann über einen Eichwiderstand (R in Bild 6) geerdet. Die Impulszeiten der beiden Kanäle lassen sich mit einem Oszillografen auf weniger als $\pm 1\%$, die Beträge der Ströme auf weniger als $\pm 1,5\%$ angleichen, so daß die Ladungen der Rechteckimpulse besser als $\pm 2,5\%$ übereinstimmen.

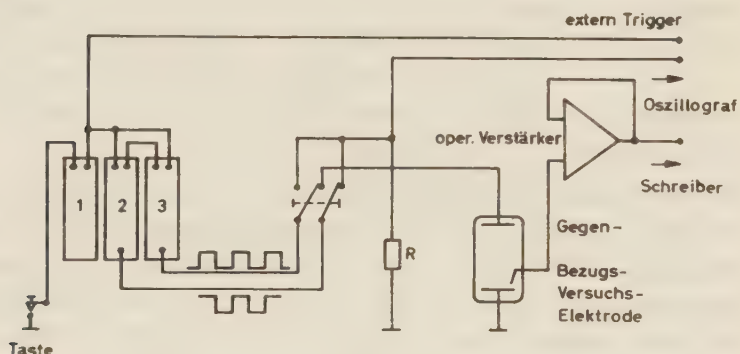


Bild 6 Blockschaltbild für Messungen mit periodischen Strom-Rechteckimpulsen
 Triggeregenerator 1
 anodischer Kanal 2
 kathodischer Kanal 3

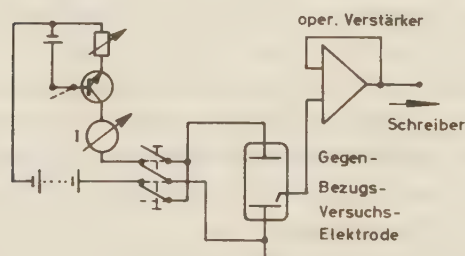


Bild 7 Schaltbild für galvanostatische Langzeit-Messungen

Für galvanostatische Langzeitmessungen wurden die Ströme mittels eines Transistors stabilisiert und mit einem Handschalter zu- oder umgeschaltet (Bild 7). Das Potential wurde in allen Fällen mit einem als Elektrometerverstärker geschalteten operativen Verstärker (Tektronix, Typ 0), gemessen und im Speicherbild eines Speicheroszillografen (Tektronix 564 mit Einschub 2A63) oder mit einem Schreiber (Moseley, X-Y-Recorder 135CM) registriert.

II.5 Einrichtung zur Belichtung der Silberelektroden

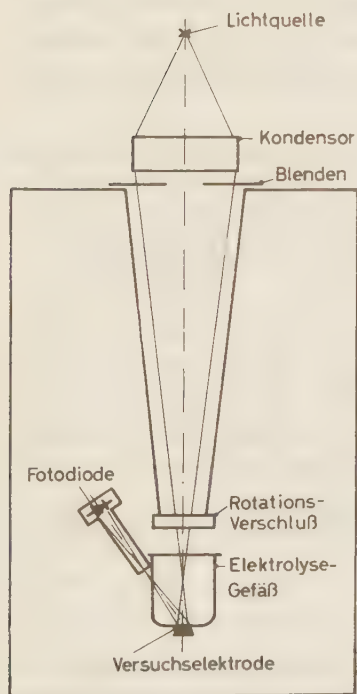


Bild 8 Anordnung zur Belichtung der Versuchselektrode

Für die Messung der photochemischen Effekte wurde die Silberoberfläche senkrecht von oben belichtet. Das durch einen Kondensor gebündelte Licht trat durch eine Blende in den erwähnten lichtdichten Kasten und dort durch eine planparallele Glasplatte in das Elektrolysegefäß ein. Der Strahlengang war so justiert, daß eine möglichst gleichmäßige Ausleuchtung der Elektrodenoberfläche resultierte (Bild 8).

Als Lichtquellen wurden verwendet:

Bei Belichtungszeiten über 3 ms eine mit Überlast (180 W statt 150 W) von Batterie-Gleichstrom betriebene Jod-Quarzlampe (Sylvania), bei kurzen Lichtimpulsen von 150 μ s ein Blitzgerät mit elektronisch regelbarer Blitzzeit (Rollei, Strobomatic E66). Lichtimpulse über 5 ms Dauer wurden mit dem Rotationsverschluß

einer Kamera (Robot) vorgegeben. Die Anstiegszeit beträgt 2 ms, die Abklingzeit 1,2 ms. Durch Lochblenden mit verschiedenen Durchmessern (Blenden 1-5, Tab. 1) konnte die Beleuchtungsstärke in definierter Weise variiert werden. Beim Einbau einer Fotodiode (Siemens TP60) am Ort der Versuchselektrode und Beleuchtung mit einer Jod-Quarzlampe unter Verwendung der Blenden 2 bzw. 3 ergaben sich aus der Messung des Kurzschlußstromes der Diode Beleuchtungsstärken, die äquivalent zu 4200 bzw. 35000 Lux nach Datenblattangabe⁵⁰ waren.

Während elektrochemischer Messungen unter Belichtung wurde das reflektierte Licht der aufgerauht reduzierten Silberselektrode als Maß der Beleuchtungsstärke verwendet. Aus vergleichenden Messungen ergaben sich dann für Licht der Jod-Quarzlampe und der Intensitätsmaxima der Blitze bei den verschiedenen Blenden folgende Abschätzung für die Beleuchtungsstärken:

Tabelle 1 Beleuchtungsstärken L bei verschiedenen Lichtquellen und Blendenöffnungen und mit Kameraverschluß K

Blende	1	2	3	K	4	5
Blendenöffnung in cm ²	0,32	0,82	7,6	-	21	66
Beleuchtungs- verhältnis	1	2,5	21	39	56	180
Jod-Quarzlampe L in 10 ³ Lux	1,7	4,2	35	65	94	300
Blitz L in 10 ⁶ Lux	0,7	1,8	15	-	-	130

III. Thermodynamische Daten

In der folgenden Tabelle sind die reversiblen Potentiale für die Bildung der Silberoxide zusammengestellt⁶. Oberhalb dieser Potentiale ist mit dem Ablauf der angegebenen anodischen Reaktion zu rechnen, sofern die Reaktanden an der Oberfläche vorliegen. Unterhalb ist die kathodische Reduktion der betreffenden Stoffe zu erwarten. Die Bildung von Silber(II)-Oxid setzt

im allgemeinen erst oberhalb von 1,41 V durch Oxydation von Silber(I)-Oxid ein. Eine direkte Oxydation der Silberoberfläche zum Silber (II)-Oxid, die bereits ab 1,29 V möglich wäre, findet im allgemeinen nicht statt, da bei diesen Potentialen die Oberfläche mit Silber(I)-Oxid abgedeckt ist, das ab etwa 1,18 V entstehen kann.

Tabelle 2 Reversible Potentiale der möglichen anodischen Oxidbildungen auf Silber gegen eine Wasserstoffelektrode in der gleichen Lösung⁶

Elektodenreaktionen								Ein Volt	
2Ag	+	2OH ⁻	→	Ag ₂ O	+	H ₂ O	+	2e ⁻	1,175
Ag	+	2OH ⁻	→	AgO	+	H ₂ O	+	2e ⁻	1,29
2Ag	+	6OH ⁻	→	Ag ₃ O ₃	+	3H ₂ O	+	6e ⁻	1,38
Ag ₂ O	+	2OH ⁻	→	2AgO	+	H ₂ O	+	2e ⁻	1,41
Ag ₂ O	+	4OH ⁻	→	Ag ₂ O ₃	+	2H ₂ O	+	4e ⁻	1,49
2AgO	+	4OH ⁻	→	2Ag ₂ O ₃	+	2H ₂ O	+	4e ⁻	1,57

IV Ruhepotentiale in 0,1 m KOH

IV.1 Ruhepotentialänderungen durch Belichtung einer mit Ag₂O bedeckten stationär stromlosen Elektrode

Ändert sich bei Belichtung der Silberoxid-Deckschichten die Beschaffenheit der Elektrode zersetzt sich also insbesondere Silber(I)-Oxid zu Silber und Sauerstoff³⁶, so wird sich dies auch in der Änderung des Ruhepotentials $\mathcal{E}(i = 0) = \mathcal{E}_0$ äußern. Um dies zu untersuchen, wurde nach anodischer Erzeugung einer Silberoxid-Deckschicht der Stromfluß unterbrochen ($i = 0$) und das Potential als Funktion der Zeit und der Beleuchtungsstärke registriert.

Nach der Bildung einer Ag₂O-Deckschicht, z.B. bei einem Ladungsverbrauch von $q_{01} = 224 \text{ mC/cm}^2$ *, stellt sich bei Aus-

* Zur Kennzeichnung der Ladungen hinsichtlich der elektrochemischen Reaktion, zu denen sie gehören, wird die Oxydationszahl des silberhaltigen Reaktanden als erster und des Produkts als zweiter Index verwendet. Die Ladungen werden dabei auf die Einheit der geometrischen Oberfläche bezogen.

schluß von Licht etwa 10 min nach Abschalten des Stromes ein über mehrere Tage konstantes Ruhepotential

$$\varepsilon_o(\text{Ag}_2\text{O}) = 1,165 \text{ V}$$

ein. Erst nach mehreren Tagen sinkt es unter 1,0 V und zeigt damit an, daß die Ag_2O -Deckschicht aufgelöst oder zersetzt ist.

Ist das Ag_2O zu einer AgO -Deckschicht weiteroxydiert, wozu unter Belichtung im genannten Beispiel $q_{12} = 220 \text{ mC/cm}^2$ nötig war, so stellt sich innerhalb von 2 bis 3 min nach Abschalten des Stromes ein konstantes Ruhepotential

$$\varepsilon_o(\text{AgO}) = 1,43 \text{ V}$$

ein. Dieses Potential bleibt bei dem gewählten Beispiel über ca. 6 h erhalten, um dann nach dem irreversiblen Verbrauch des AgO innerhalb von 2 h auf den tagelang konstanten Wert des Ruhepotentials $\varepsilon_o(\text{Ag}_2\text{O}) = 1,165 \text{ V}$ abzufallen. Da hier die gesamte Ag_2O -Deckschicht zum AgO weiteroxydiert war, muß das AgO mindestens an der Oberfläche zu Ag_2O reduziert worden sein.

Bei vollständiger Bedeckung der Versuchselektrode mit AgO ergibt sich durch Belichtung ($L > 0$) keine Änderung des Ruhepotentials:

$$\varepsilon_o(\text{AgO}, L > 0) = \varepsilon_o(\text{AgO}, L = 0) = 1,43 \text{ V} \quad (1)$$

Zum Unterschied hierzu erfolgt bei Vorhandensein einer Ag_2O -Deckschicht durch Belichtung eine sofortige Erniedrigung des Ruhepotentials:

$$\varepsilon_o(\text{Ag}_2\text{O}, L > 0) < \varepsilon_o(\text{Ag}_2\text{O}, L = 0) = 1,165 \text{ V} \quad (2)$$

In Bild 9 ist für verschiedene Beleuchtungsstärken das Ruhepotential als Funktion der Zeit aufgetragen, und zwar für die oben als Beispiel gewählte Elektrode mit einer Ag_2O -Deckschicht von $q_{01} = 224 \text{ mC/cm}^2$. Das Minimum des Ruhepotentials bei Beginn der Belichtung liegt um so tiefer, je intensiver die Beleuchtung ist. Auch die Geschwindigkeit dieses Potentialabfalles ist um so schneller, je größer die Beleuchtungsstärke ist. Dies ergibt sich aus dem Verlauf der Kurven 2, 3 und 4. Nach diesem ersten Potentialabfall steigt bei fortdauernder Belichtung das Potential innerhalb von 150 s bis 250 s wieder langsam, bis auf einen von der Beleuchtungsstärke abhängigen stationären Wert.

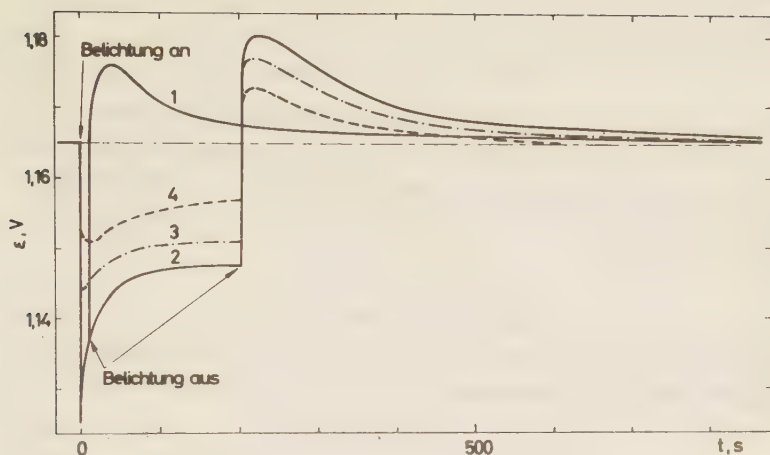


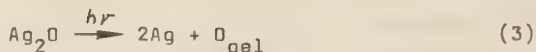
Bild 9 Zeitliche Veränderungen des Ruhepotentials einer mit Ag_2O bedeckten Silberelektrode in 0,1 m KOH bei Belichtung mit

Blende 5:	Kurve 1 und 2
Blende 4:	Kurve 3
Blende 3:	Kurve 4
Belichtungszeit 10 s:	Kurve 1
Belichtungszeit 200 s:	Kurve 2, 3, 4

Beim Abschalten des Lichtes erfolgt sofort eine Zunahme des Ruhepotentials über den Wert von $\epsilon_0(\text{Ag}_2\text{O}) = 1,165 \text{ V}$ hinaus. Das Maximum wird dabei um so schneller erreicht, je länger belichtet wurde. Der Unterschied ist an den Kurven 1 und 2 zu erkennen, die beide bei gleicher Beleuchtungsstärke aber bei unterschiedlichen Belichtungszeiten erhalten werden. Das Maximum ist bei kürzerer Belichtung und bei weniger intensiver Beleuchtung (Kurve 3 und 4) niedriger. Die anschließende Abnahme des Potentials bis zu dem lange Zeit konstanten Wert $\epsilon_0(\text{Ag}_2\text{O}) = 1,165 \text{ V}$ erfolgt um so schneller, je weniger intensiv die Beleuchtung zuvor war.

Für die Deutung der Meßergebnisse können folgende Reaktionsmechanismen angenommen werden. Im ersten Schritt werden bei Lichtabsorption in der halbleitenden Ag_2O -Deckschicht Ladungsträgerpaare (Elektron, Defektelektron) erzeugt, die durch Wechselwirkung mit den Gitterbausteinen eine photochemische Zersetzung

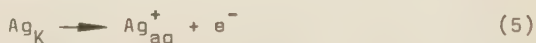
des Silber(I)-Oxids bewirken. Es entstehen dabei Silber und Sauerstoff³⁶.



Sofern diese nicht auf anderem Wege abreagieren, lagern sich die Silberatome wahrscheinlich analog zum photographischen Prozeß zu Keimen Ag_K zusammen, und der im Gitter gelöste Sauerstoff O_{gel} rekombiniert zu Sauerstoffmolekülen, die aus dem Gitter entweichen.



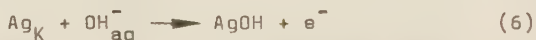
Bei den vorliegenden Potentialen können die Silberkeime anodisch aufgelöst werden,



Wegen ihrer relativ hohen freien Enthalpie

$$\Delta G(\text{Ag}_K) > \Delta G(\text{Ag})$$

können sie jedoch auch wieder anodisch oxydiert werden, z.B. nach

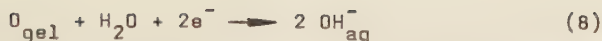


Hierdurch wird offenbar die bei Belichtung beobachtete Potentialsenkung hervorgerufen, bei der Werte erreicht werden, die kathodische Reduktion von Ag_2O zu metallischem Silber



zulassen. Bei höherer Lichtintensität werden mehr Silberkeime produziert, weshalb tiefere Ruhepotentiale beobachtet werden. Die stationäre Silberkeimkonzentration scheint aber stets sehr gering zu sein, denn nach der Belichtung nimmt das Potential in weniger als 1 s wieder zu (Kurve 1 und 2).

Der während der Belichtung auftretende langsame Potentialanstieg kann durch eine langsame kathodische Reaktion bedingt sein. Diese Reaktion dürfte außerdem das nach der Belichtung noch lange überhöhte Potential bestimmen, bevor sich wieder das Ruhepotential $E_0(\text{Ag}_2\text{O}) = 1,165 \text{ V}$ ergibt. Von den vorhandenen Stoffen kann aber bei den vorliegenden Potentialen nur der gelöste Sauerstoff reduziert werden:



Das Ruhepotential wird somit solange $E_0(Ag_2O)$ übersteigen, bis der gelöste Sauerstoff nach (4) und (8) verbraucht ist.

Die geschilderten Ruhepotentialänderungen lassen sich auch erklären, wenn das nach (6) gebildete AgOH durch Licht nicht zersetzt wird. Da es sich langsam irreversibel in Ag_2O umwandelt



erhöht sich die AgOH-Menge nur bis zu einem stationären Wert. Im Einklang mit der Instabilität sollte das reversible Potential für das System Ag/AgOH etwas höher als für Ag/ Ag_2O sein und daher auch das Ruhepotential nach der Belichtung, wie beobachtet, erhöht sein, bis AgOH durch (9) verbraucht ist.

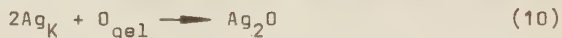
IV.2 Ruhepotentiale einer teilweise mit Ag_2O bedeckten Elektrode nach Belichtung bei konstanten Potentialen

Wird bei verschiedenen potentiostatisch vorgegebenen Potentialen im Bereich von 1,2 V bis 1,5 V die zuvor gebildete Ag_2O -Deckschicht belichtet, so bilden sich unter Stromfluß Reaktionsprodukte auf der Versuchselektrode, welche nach Abschalten der Belichtung sowie des Potentiostaten und damit des Stromes die Ruhepotentiale bestimmen. Aus Bild 10 läßt sich ersehen, daß bei allen Potentialen im Bereich von 1,25 V bis 1,5 V bei längerer Belichtung (3 min) ein Reaktionsprodukt entsteht, das nach etwa 10 min die Einstellung des Ruhepotentials des Systems Ag_2O/AgO , $E_0(AgO) = 1,43 \text{ V}$, zur Folge hat. Im Falle einer Belichtung bei 1,2 V stellt sich etwa 10 min ^{nach} dagegen stromlos das Ruhepotential des Systems Ag/ Ag_2O , $E_0(Ag_2O) = 1,165 \text{ V}$, ein.

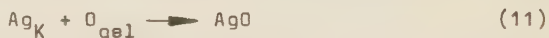
Aus den thermodynamischen Daten für die Bildung der Silberoxide (Tab. 2) kann man entnehmen, daß ab 1,29 V die Oxydation von Ag zu AgO und ab 1,41 V die Oxydation des Ag_2O zum AgO möglich sind.

Zur Erklärung der Beobachtungen kann man wieder annehmen, daß

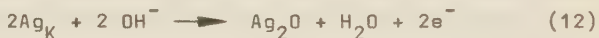
bei Belichtung Silberkeime und im Gitter gelöster Sauerstoff durch die Photoreaktion (3) produziert werden. Unter den vorliegenden potentiostatischen Bedingungen wird das Silber sofort wieder oxydiert. Außer der Rückreaktion der photochemischen Zersetzung



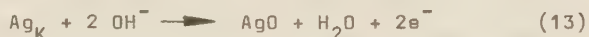
und möglicherweise



kann anodisch schon in einem Potentialbereich unter 1,3 V mit



und im Potentialbereich über etwa 1,3 V auch mit



gerechnet werden.

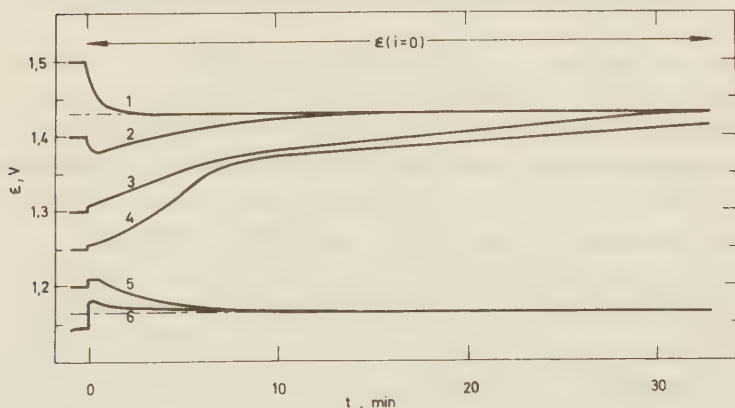
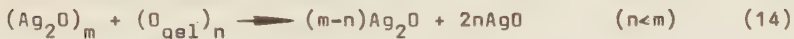


Bild 10 Zeitverlauf des Ruhepotentials nach Belichtung bei verschiedenen potentiostatisch vorgegebenen Potentialen. Belichtung, Verbindung zum Potentiostaten und Strom wurden bei $t = 0$ unterbrochen.

Bei Vorhandensein von AgO an der Phasengrenze ist zunächst nicht zu verstehen warum das Potential der Kurven 2 und 3 sich erst nach mehr als 10 min dem Ruhepotential des Systems

$\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$, $\varepsilon_0(\text{AgO}) = 1,43 \text{ V}$, nähert. Es sei denn, daß AgO erst sekundär durch eine langsame Reaktion des im Gitter gelösten Sauerstoffs nach einer Reaktion



IV.3 Ruhepotentialänderungen einer teilweise mit Ag_2O bedeckten Elektrode durch Belichtung in stromlosen instationären Zuständen

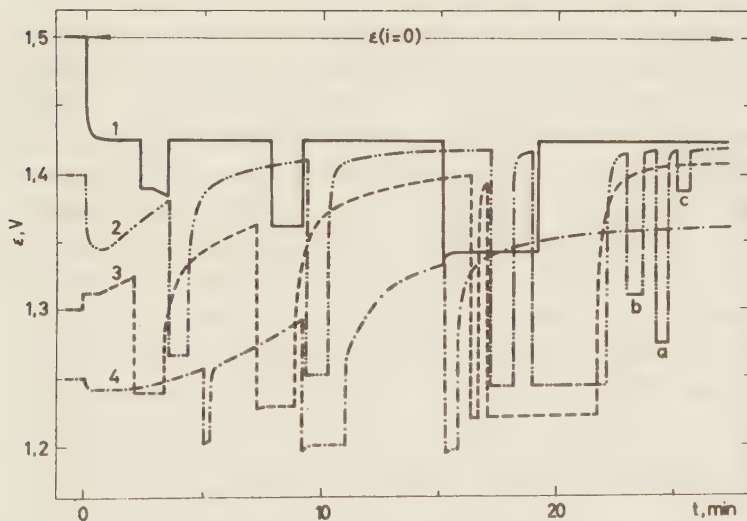


Bild 11 Verlauf des Ruhepotentials nach Belichtung bei verschiedenen vorgegebenen Potentialen. Belichtung, Verbindung zum Potentiostaten und Strom wurden bei $t = 0$ unterbrochen. Im stromlosen Zustand wurden Lichtimpulse vorgegeben, deren Beginn und Ende durch plötzliche Potentialänderungen gekennzeichnet sind. a, b, c: Belichtung mit Blende 4, 3, 1 (vgl. Tab. 1), die übrigen mit Blende 5.

Wie schon erwähnt wurde, ist die Elektrode bei vollständiger Bedeckung mit AgO lichtunempfindlich. Sind jedoch nur kleine Mengen des Oxydationsproduktes gebildet worden, das bei kurzzeitiger Belichtung bei konstant vorgegebenem Potential im Be-

reich von 1,25 V bis 1,5 V entsteht, so hängt das Ruhepotential erheblich von der Belichtung ^{und} der Vorgeschichte der Deckschicht ab (Bild 11). Aus dem zeitlichen Verlauf der Ruhepotentiale in Bild 11 während der Dunkelphasen ergibt sich eine Analogie zu den in Bild 10 wiedergegebenen Kurven. Trotz wiederholter Belichtung nähern sich hier die Ruhepotentiale dem Wert $E_0(\text{AgO}) = 1,43 \text{ V}$. Anfang und Ende der Lichtimpulse sind gekennzeichnet durch plötzliche Potentialerniedrigung bzw. -erhöhung. Dabei werden um so niedrigere Werte erreicht, bei je tieferen Potentialen die Vorbelichtung unter potentiostatischen Bedingungen erfolgte.

Aus allen Kurven kann entnommen werden, daß durch Belichtung in stromlosen Zuständen das Potential mit der Zeit auf immer tiefere Werte abgesenkt wird, unabhängig davon, ob in den Dunkelphasen das Potential konstant bleibt oder ansteigt. Dieser Effekt kann in Kurve 1, wo er besonders ausgeprägt ist, auf zunehmenden Verbrauch von AgO an der Oberfläche unter Bildung von Ag_2O und damit zunehmende Lichtausbeute zurückgeführt werden. Bei jeweils gleichen Zeiten t nach dem Ende der Vorbelichtung sinkt das Potential beim Belichten auf Werte, die um so tiefer liegen, je tiefer das Dunkel-Ruhepotential ist, im Einklang damit, daß dann geringere AgO-Mengen vorhanden sind.

V Galvanostatische Messungen in 0,1 m KOH

V.1 Messungen des Potential-Zeitverlaufs und der Ladungsumsätze bei konstant vorgegebenem Strom mit und ohne Belichtung

In 0,1 m KOH wurden bei verschiedenen konstant vorgegebenen Stromdichten (vgl. Bild 7) die Potentialwerte als Funktion der Zeit und damit auch als Funktion der umgesetzten Ladungen im Dunkeln und bei Belichtung mit einer Beleuchtungsstärke von ca. $3 \cdot 10^5 \text{ Lux}$ gemessen. Als Beispiel sind in den Bildern 12 und 13 Messungen an der gleichen Versuchselektrode bei Stromdichten von $i = \pm 1,0 \text{ mA/cm}^2$ bzw. $\pm 3,8 \text{ mA/cm}^2$ zu sehen.

Beim Vergleich fallen zunächst nicht so sehr die Unterschiede auf, die durch die verschiedenen Stromdichten bedingt sind, als vielmehr die Effekte, die durch eine intensive Belichtung hervorgerufen werden. Die einzelnen Kurven sind entsprechend ihrer zeitlichen Aufeinanderfolge durchnummeriert. Die Kurven 1 und 4 der Abbildung 12 sind unter Ausschluß von Licht aufgenommen worden. Bei Kurve 2 wurde während der gesamten Zeit des anodischen Stromflusses belichtet. Bei Kurve 3 ist an dem Potentialabfall kurze Zeit nach erfolgter Ag_2O -Keimbildung der Beginn der Belichtung zu erkennen; sie dauerte ebenfalls bis zum Ende des anodischen Stromes an.

Aus Bild 12 ergeben sich für die einzelnen Kurven sehr unterschiedliche Ladungsumsätze. Kurve 1 zeigt das typische Verhalten des Potentialverlaufs und der Ladungsumsätze bei Ausschluß von Licht. Zunächst bildet sich bei einer anodischen Stromdichte von $i = +1,0 \text{ mA/cm}^2$ bei einem annähernd konstanten Potential von $\epsilon = 1,2 \text{ V}$ die Ag_2O -Deckschicht. Nach einem Ladungsumsatz von $q_{1+} = 282 \text{ mC/cm}^2$ im Bereich des 1. Potentialplateaus bis zum ersten Wendepunkt erfolgt eine starke Potentialerhöhung. Die zur Ag_2O -Keimbildung erforderliche höhere Energie bedingt eine kurzzeitige Überhöhung des Potentials auf $\epsilon = 1,63 \text{ V}$, welches dann infolge der autokatalytischen Weiteroxydation²⁷ auf $\epsilon = 1,55 \text{ V}$ abnimmt. Mit zunehmender Ag_2O -Deckschichtbildung erreicht das Potential wieder positivere Werte, um dann nach einem Ladungsumsatz von $q_{2+} = 240 \text{ mC/cm}^2$ (zwischen dem 1. und dem 2. Wendepunkt) sehr schnell auf Werte über $\epsilon = 1,8 \text{ V}$ anzusteigen, wobei Sauerstoffentwicklung einsetzt. Eine Umpolung auf kathodische Ströme mit $i = -1,0 \text{ mA/cm}^2$ ergibt eine sofortige Absenkung des Potentials auf $\epsilon = 1,36 \text{ V}$. Das Potential nimmt dann erst langsam dann schneller ab, um nach einem Ladungsumsatz von $q_{21} = 99 \text{ mC/cm}^2$, der der Reduktion der Ag_2O -Deckschicht entspricht den Wert $\epsilon = 1,09 \text{ V}$ zu erreichen. Während der anschließenden Stufe bei etwa $\epsilon = 1,1 \text{ V}$ erfolgt die Reduktion des Ag_2O . Es ist nach einem kathodischen Ladungsumsatz von $q_{10} = 405 \text{ mC/cm}^2$ verbraucht. Dies macht sich durch eine große Potentialänderung zu negativen Werten hin bemerkbar. Vergleicht

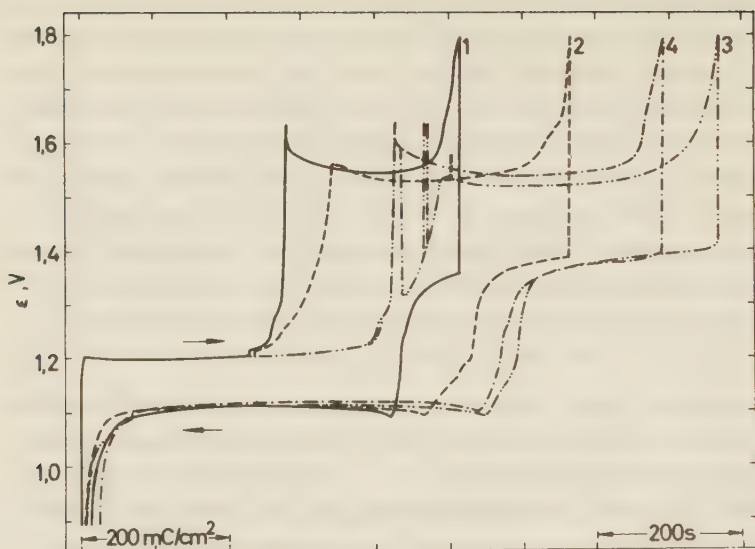


Bild 12 Potential-Zeitkurven bei $i = \pm 1,0 \text{ mA/cm}^2$ mit und ohne Belichtung (vgl. Text). Zeitrichtung bei anodischen und kathodischen Strömen gegensinnig.

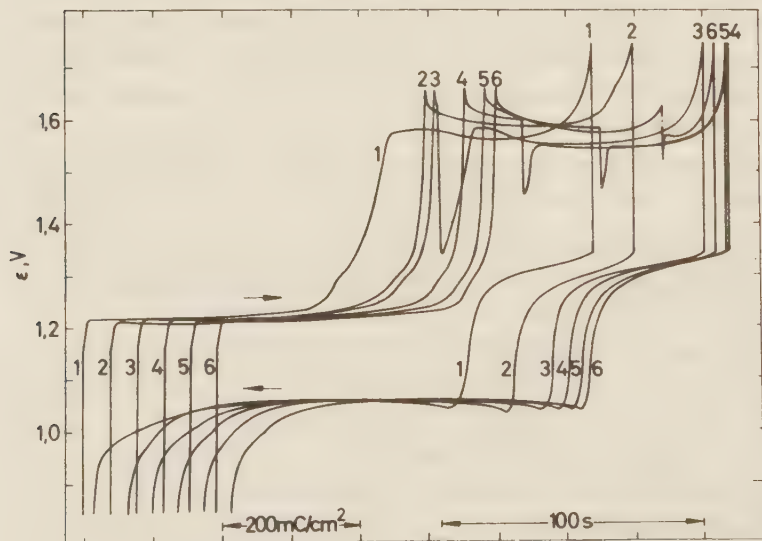


Bild 13 Potential-Zeitkurven bei $i = +3,8 \text{ mA/cm}^2$ mit und ohne Belichtung (vgl. Text). Zeitrichtung bei anodischen und kathodischen Strömen gegensinnig.

man die anodischen und kathodischen Ladungen, so ergibt sich eine geringe Differenz von

$q = q_{1+} + q_{2+} - |q_{21} + q_{10}| = 19 \text{ mC/cm}^2$ die der Sauerstoffentwicklung zuzuschreiben ist.

Bemerkenswert ist, daß von der bei höherem Potential $\epsilon \approx 1,55 \text{ V}$ umgesetzten anodischen Ladung q_{2+} nur 41% zur Bildung von AgO und der Rest zum Weiterwachsen der Ag_2O -Deckschicht verbraucht wurde, so daß sich letztlich nur rund 25% des im kathodischen Teil reduzierten Ag_2O zu AgO umgewandelt hatte (Tab. 3). Mehrere Versuche bei Abwesenheit von Licht ergaben mit geringen Abweichungen die gleichen Ergebnisse, insbesondere hinsichtlich der Ladungsumsätze und der Verhältnisse q_{21}/q_{10} , was gute Reproduzierbarkeit bedeutet.

Aus Kurve 2 in Bild 12 lassen sich die Veränderungen erkennen, die bei intensiver Belichtung während des gesamten anodischen Stromflusses auftreten. Das Potential während der anfänglichen Ag_2O -Bildung bei $\epsilon = 1,2 \text{ V}$ unterscheidet sich nicht von dem Potential bei Abwesenheit von Licht. Der Übergang zum positiven Potentialwert jedoch, bei dem AgO-Bildung ablaufen kann, vollzieht sich langsamer. Die zur AgO-Keimbildung notwendige Überspannung ist deutlich geringer als bei Dunkelheit. Ebenso ist das Potential bei der weiteren AgO-Bildung weniger positiv als in den Kurven 1 und 4. Eine Belichtung während des kathodischen Stromflusses bringt keine Änderung der Potentiale und der Ladungsumsätze mit sich.

In der Tabelle 3 sind die Ladungsumsätze aufgeführt, die sich aus den Kurven in Bild 12 und 13 ergeben. Anhand des Bildes 12 und der Tabellenwerte läßt sich erkennen, daß eine anodische Oxydation unter dem Einfluß von Licht zu dickeren Deckschichten der Silberoxide führt, und daß insbesondere mehr Ag_2O zu AgO oxydiert wird. So wurde von dem Ag_2O im Verlauf der 1. Messung (Kurve 1) nur ca. 25% zum AgO weiteroxydiert, aber unter Lichteinfluß waren es in der 2. Messung (Kurve 2) 43% und in der 3. Messung (Kurve 3) 59%. Dieser Prozentsatz kann bei Anwendung niedrigerer Stromdichten noch vergrößert werden. Dies ist aber auch gleichbedeutend mit einer längeren Einwirkung

von Licht. Weiter kann durch Erhöhung der Lichtintensität der Prozentsatz des AgO-Umsatzes erhöht werden.

Tabelle 3 Ladungen und Verhältnisse der Ladungen mit und ohne Belichtung

Bild	Kurve	Belichtung	Ladungen (mC/cm^2)				
		Blende (Tab. 1)	q_{1+}	q_{2+}	q_{21}	q_{10}	q_{21}/q_{10}
12	1	-	+282	+240	- 99	-405	0,24
	2	5	+344	+324	-199	-459	0,43
	3	5	+424	+441	-320	-540	0,59
	4	-	+424	+364	-254	-511	0,50
13	1	5	+445	+300	-212	-515	0,41
	2	-	+460	+323	-193	-555	0,35
	3	5	+435	+393	-238	-564	0,42
	4	5	+438	+385	-250	-554	0,45
	5	5	+427	+357	-230	-536	0,43
	6	5	+408	+321	-200	-510	0,39

Von Bedeutung ist, daß der neugebildete Oberflächenzustand, an dem größere Umsätze stattfinden, für einige Zeit bestehen bleibt, denn die 4. Messung (Kurve 4), die unter Ausschluß von Licht aufgenommen wurde, entspricht bis auf die AgO-Keimbildung der 3. Messung und weicht erst im weiteren Verlauf von dieser ab. Der in AgO umgewandelte Prozentsatz des Ag₂O nimmt ohne Belichtung wieder auf ca. 50% ab. Es bleibt aber ein deutlicher Unterschied zu den Ergebnissen der 1. Messung (Kurve 1).

Werden mehrere Oxydations- und Reduktionszyklen im Dunkeln durchlaufen, so nähern sich Ladungsverbrauch und Ladungsverhältnisse und somit der Oberflächenzustand der Elektrode, wieder denen bei der 1. Messung. Gleichfalls wird dieser Zustand wieder erreicht, wenn man die reduzierte Versuchselektrode mehrere Stunden ohne Veränderung aufbewahrt.

Die Meßkurven 3 bis 6 in Bild 13 geben Messungen wieder, bei denen die Belichtung in verschiedenen Zeitabständen nach der AgO-Keimbildung begann und dann bis zum Ende des anodischen Stromflusses andauerte. In jedem Fall ergibt sich eine sofortige Potentialerniedrigung, die um so größer ist, je weniger AgO be-

reits gebildet wurde. Der sich anschließende langsame Potentialanstieg läuft um so langsamer ab, je weniger AgO bereits vorhanden ist. Das nach diesem langsamen Anstieg erreichte Potential liegt wesentlich niedriger, als das der 1. Messung, bei der nicht belichtet wurde. Deutlich ist auch die Tendenz zu erkennen, daß mit verringerten Belichtungszeiten die Ladungsumsätze insgesamt langsam abnehmen.

V.2 Messungen des Potential-Zeitverlaufs und der Ladungsumsätze bei periodisch vorgegebenen Strom-Rechteckimpulsen mit und ohne Belichtung

Die intermittierende Belastung einer rauen Elektrode mit Strom-Rechteckimpulsen der Periode 5 s und der Dauer 2,5 s mit einer Stromdichte von $i = \pm 3,8 \text{ mA/cm}^2$ ergibt die in den Bildern 14 und 15 wiedergegebenen Potential-Zeitkurven im Dunkeln und bei Belichtung (Blende 5, Tab. 1). Während der periodischen anodischen Belastung im Dunkeln steigen die Potentiale $\varepsilon(t_I)^*$ (obere Einhüllende der Kurve) und $\varepsilon(t_0)$ (untere Einhüllende) vom Ruhewert $\varepsilon_0 \approx 1,0 \text{ V}$ innerhalb von 4 Perioden auf $\varepsilon(t_I) = 1,38 \text{ V}$ bzw. $\varepsilon(t_0) = 1,3 \text{ V}$ an. Diese Werte erhöhen bzw. erniedrigen sich in 270 s langsam auf 1,4 V bzw. 1,28 V. Nach einem Ladungsverbrauch von $q_{1+} = 555 \text{ mC/cm}^2$ steigen die Potentiale schnell in 7 Perioden auf 1,81 V bzw. 1,62 V an. Während eines weiteren langsamen Anstiegs bis auf 2,0 V bzw. 1,8 V bleibt die Potentialdifferenz $\Delta\varepsilon = \varepsilon(t_I) - \varepsilon(t_0) = 0,21 \text{ V}$ angenähert gleich. Nach einem Ladungsverbrauch von $q_{2+} = 345 \text{ mC/cm}^2$ im Verlaufe dieser höheren Potentialstufe wurde die Elektrode mit kathodischem Strom-Rechteckimpulsen belastet. Dabei sinken die Potentiale wieder ab, wobei $\Delta\varepsilon$ von zunächst 0,12 V auf 0,23 V zunimmt. Bei einem kathodischen Ladungsverbrauch von $q_{21} = 200 \text{ mC/cm}^2$ nehmen $\varepsilon(t_I)$, $\varepsilon(t_0)$ und $\Delta\varepsilon$ innerhalb von 2 Perioden stark ab, womit die beendete Reduktion des AgO zum

* t_I gibt die Zeitpunkte am Ende des Impulses, t_0 am Ende der Pause an.

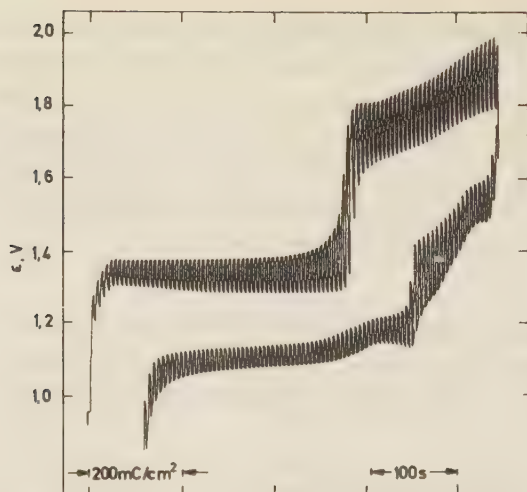


Bild 14 Potential-Zeitkurven in 0,1 m KOH ohne Belichtung bei Vorgabe periodischer Strom-Rechteckimpulse ($\pm 3,8 \text{ mA/cm}^2$). Zeitrichtung bei anodischen und kathodischen Impulsfolgen gegensinnig.

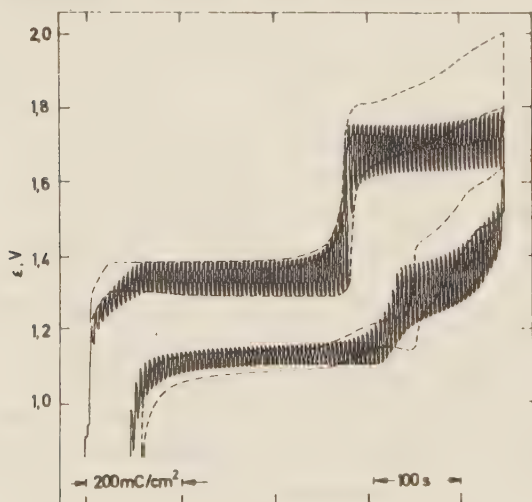


Bild 15 Potential-Zeitkurven in 0,1 m KOH mit Belichtung (Blende 5, Tab. 1) während der anodischen Belastung bei Vorgabe periodischer Strom-Rechteckimpulse ($\pm 3,8 \text{ mA/cm}^2$). Zeitrichtung bei anodischen und kathodischen Impulsfolgen gegensinnig. Die Einhüllenden der Kurven von Bild 14 sind gestrichelt eingezeichnet.

Ag_2O angezeigt wird. Die beendete Reduktion des Ag_2O zum Ag ist nach einem weiteren Ladungsverbrauch von $q_{10} = 573 \text{ mC/cm}^2$ durch einen starken Potentialabfall von $\varepsilon(t_1)$ und $\varepsilon(t_0)$ unter 0,9 V gekennzeichnet. Von dem anodisch gebildeten Ag_2O wurden also 34% in AgO umgewandelt. Von der Differenz $q_{2+} - q_{21} = 145 \text{ mC/cm}^2$ sind 127 mC/cm^2 also fast 90% auf anodische Sauerstoffentwicklung zurückzuführen. Der Rest entspricht gemäß $q_{1+} - q_{10} = 18 \text{ mC/cm}^2$ der Ag_2O -Bildung während der höheren Potentialstufe (q_{2+}).

Die fortwährende Belichtung der anodischen Belastung ergibt eine größere Ausbeute an AgO . Aus der in Bild 15 wiedergegebenen Messung können die Ladungen $q_{21} = 268 \text{ mC/cm}^2$ und $q_{10} = 535 \text{ mC/cm}^2$ ermittelt werden. 50% des Ag_2O wurden also unter Einfluß des Lichtes zu AgO weiteroxydiert. Hier ist im Bereich der höheren Potentialstufe wiederum auch Ag_2O gebildet worden und zwar entsprechend $q_{1+} - q_{10} = 20 \text{ mC/cm}^2$. Der Rest der Differenz aus der anodischen und der kathodischen Ladung $q_{1+} + q_{2+} - |q_{21} + q_{10}| = 87 \text{ mC/cm}^2$ kann wieder durch Sauerstoffentwicklung erklärt werden. Trotz des niedrigeren erreichten Potentials sind ungefähr 70% der Sauerstoffmenge ohne Belichtung entwickelt worden. Dies ist mit der niedrigeren Überspannung für die Sauerstoffentwicklung bei Belichtung (vgl. Bild 16) zu erklären. Der Vergleich der Kurven ohne und mit Belichtung zeigt, daß im Bereich der Ag_2O -Bildung und -Reduktion nur geringe Unterschiede bestehen. Die AgO -Bildung dagegen erfolgt mit Belichtung bei tieferen Potentialen und mit höherer Stromausbeute.

VI Potentiostatische Messungen

Eine Lichtabhängigkeit des Ruhepotentials wird, wie bereits festgestellt, nur an Versuchselektroden gefunden, an deren Oberfläche sich Ag_2O in genügender Menge befindet. AgO -Deckschichten hingegen werden durch die Belichtung nicht verändert. Ebenso ist Licht ohne Einfluß auf deckschichtfreie oder mit chemisorbiertem Sauerstoff bedeckte Silberelektroden. Neben

diesen qualitativen kann man auch quantitative Aussagen über die Vorgänge bei der Belichtung von Ag_2O -Deckschichten erhalten, wenn diese Schichten bei potentiostatisch vorgegebenen Potentialen belichtet werden. Dabei treten fast ausschließlich anodische Ströme auf, die vom Potential, von der Lichtintensität, von der Belichtungszeit, vom vorausgegangenen Ladungsumsatz und vom pH-Wert der Elektrolytlösung abhängen. Die Oxydation der Silberoberfläche bzw. die Reduktion der gebildeten Deckschicht erfolgen in allen nachfolgend beschriebenen Versuchen mit einer langsamen Dreieckspannungsmethode bei steigendem bzw. fallenden Potential.

VI.1 Oxidschicht-Umsätze in 0,1 m KOH bei kontinuierlicher Potentialänderung ohne Belichtung

Bei Belastung der Elektrode unter Ausschluß von Licht, durchläuft der Strom bei steigendem Potential (+160 mV/min) bei 1,25 V, 1,33 V und 1,65 V drei ausgeprägte Maxima, die der Reihe nach der anodischen Bildung einer AgOH -, einer Ag_2O -Schicht und deren Oxydation zu AgO entsprechen. Der Stromanstieg bei Potentialen über 1,7 V ist durch Sauerstoffentwicklung bedingt. Bei fallendem Potential (-160 mV/min) treten zwei Strommaxima bei 1,34 V und 1,03 V auf, die der Reduktion des AgO über Ag_2O zu Ag entsprechen (Bild 16, Kurve 1).

Durch Integration der Strom-Zeitkurven in den Bereichen der "Stromwellen" erhält man anodische und kathodische Ladungen, die den erwähnten Umsätzen entsprechen. Hierbei gibt q_{01} im Bereich der beiden unteren anodischen Wellen die Ladung für die Oxydation von Silber zur Oxydationsstufe 1, q_{12} im Bereich der oberen Welle die Ladung für die weitere Oxydation zur Oxydationsstufe 2 an. q_{21} und q_{10} geben die zur Reduktion der Oxide aufgewandten Ladungen im Bereich der Wellen des kathodischen Stroms bei fallendem Potential an. Aus diesen auf die geometrische Elektrodenoberfläche bezogenen Werten kann man auf die Mengen der auftretenden Oxidschichten schließen, sofern der Einfluß von Störreaktionen (z.B. der anodischen Silberauflösung) und der Doppelschichtaufladung

berücksichtigt oder vernachlässigt werden kann.

Die umgesetzten Ladungen erreichen nach mehrmaliger Oxydation und Reduktion einer Versuchselektrode im Dunkeln stationäre Werte, die dann bei mehrmaliger Wiederholung dieser Zyklen nicht mehr als 10% von einander abweichen. Die stationären Ladungsumsätze einer elektrolytisch in 0,1 m KOH aufgerauten Elektrode betragen nur etwa ein Drittel von den Werten, die in 5 m KOH erzielt werden. Wird eine Elektrode zuerst in 5 m KOH behandelt, so bleiben auch danach in 0,1 m KOH die Umsätze entsprechend hoch. Für eine solche Elektrode (Bild 16) ergeben sich im Bereich der

Oxydation von $\text{Ag} \cdot$ zu Ag_2O und AgOH	$q_{01} = 336 \text{ mC/cm}^2,$
Oxydation von Ag_2O zu AgO	$q_{12} = 99 \text{ mC/cm}^2,$
Reduktion des AgO zu Ag_2O	$q_{21} = -92 \text{ mC/cm}^2,$
Reduktion des Ag_2O zu Ag	$q_{10} = -349 \text{ mC/cm}^2.$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit gelten zwischen den Ladungen stets die Beziehungen

$$q_{10} = -q_{01} \quad (15)$$

$$q_{21} = -q_{12} \quad (16)$$

Das anodisch gebildete Ag_2O wird als kathodisch restlos wieder zu Ag und das AgO wieder zu Ag_2O reduziert. Den angegebenen Ladungen entsprechen Ag_2O -Mengen $n_1 = 1,74 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/cm}^2$ und AgO -Mengen $n_2 = 1,03 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/cm}^2$. Mit einem Molvolumen des massiven Silber(I)-Oxids von $32 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ergibt sich hieraus eine mittlere Schichtdicke von $\delta = 0,56 \mu\text{m}$; das sind im Mittel rund 1200 Gitterkonstanten des kubischen Ag_2O . Von dieser Ag_2O -Schicht werden also ohne Belichtung nur etwa 30% zum AgO oxydiert. Die Dicke der Silberschicht, die oxydiert wird, beträgt im Mittel $0,36 \mu\text{m}$.

VI.2 Veränderung der Oxidschicht-Umsätze in 0,1 m KOH infolge Belichtung während des Potentialanstieges

Bei ständiger Belichtung (Blende 5, Tab. 1) während der anodischen Belastung (Bild 16, gestrichelte Kurve) weicht der anodische Strom oberhalb des zweiten Maximums bei 1,33 V von dem an der unbelichteten Elektrode ab (ausgezogene Kurve). Die Belichtung bei niedrigeren Potentialen hat keine wesentliche Veränderung des Stromes zur Folge.

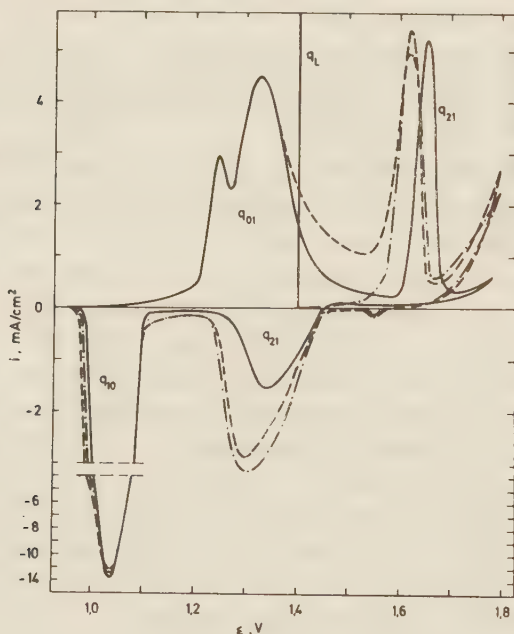


Bild 16 Anodische und kathodische Strom-Potentialkurven bei kontinuierlicher Potentialänderung mit ± 160 mV/min;
 ausgezogene Kurve: ohne Belichtung,
 gestrichelte Kurve: Belichtung (Blende 5) während der gesamten Potentialerhöhung,
 strichpunktierte Kurve: 10 min Belichtung (Blende 5) während Unterbrechung der Potentialerhöhung bei 1,4 V.

Erst nach Ausbildung einer relativ dicken Ag_2O -Deckschicht werden die Ströme deutlich größer. Der Übergang zur AgO -Bildung vollzieht sich bei einem niedrigeren Potential und das Maximum wird schon bei 1,62 V erreicht. Die Sauerstoffentwicklung setzt bei sehr viel geringerer Überspannung ein; bei 1,75 V erfolgt sie bereits mit vierfacher Geschwindigkeit. Eine Zuordnung zu den einzelnen Oxidschichtbildungen ist bei den anodischen Ladungen schwer möglich. Jedoch ergibt sich bei der Reduktion der gebildeten Deckschichten eine deutliche Trennung in die einzelnen Wellen. Dabei zeigt sich, daß die Erhöhung der anodischen Ströme bei Belichtung überwiegend auf eine vermehrte Produktion von AgO zurückzuführen ist. Die Integration der Strom-Zeitkurven ergibt für die Reduktion des AgO zu Ag_2O $q_{21} = -184 \text{ mC/cm}^2$, die Reduktion des Ag_2O zu Ag $q_{10} = -382 \text{ mC/cm}^2$. Bei Belichtung werden somit fast 50% des Ag_2O , gegenüber 30% ohne Licht, zu AgO oxydiert. Diese verstärkte AgO -Bildung wurde auch bei galvanostatischen Messungen gefunden. Der Prozentsatz kann noch erhöht werden, wenn bei höheren Potentialen die Belichtungszeit verlängert wird, indem z.B. bei 1,4 V während einer Belichtungszeit von 10 min das Potential konstant gehalten und erst dann wieder kontinuierlich erhöht wird. Hierbei werden 60% des Ag_2O zu AgO oxydiert (Bild 16, strichpunktierte Kurve).

VI.3 Veränderung der Oxidschicht-Umsätze in 0,1 m KOH infolge Belichtung bei konstantem Potential

Die Bildung einer Ag_2O -Deckschicht ist im wesentlichen abgeschlossen; wenn das Potential kontinuierlich (+160 mV/min) bis 1,5 V erhöht wurde. Innerhalb des Potentialbereichs 1,15 V bis 1,55 V ist anschließend jedes Potential einstellbar, ohne daß die Ag_2O -Deckschicht im Dunkeln verändert wird. Dann fließen nur noch vernachlässigbare anodische Ströme, denn die Reduktion kommt erst bei Potentialen unter 1,15 V und die Oxydation zu AgO erst oberhalb 1,6 V in Gang. Dieser Potentialbereich der Beständigkeit des Ag_2O bleibt für alle Konzentratio-

nen der Kalilauge von 0,01 m bis 10 m gültig.

Die Belichtung einer Ag_2O -Deckschicht bei konstant vorgegebenem Potential in dem angegebenen Potentialbereich ruft einen anodischen Strom hervor. Die dabei umgesetzte Ladung q_L kann bei der Reduktion wieder gefunden werden. Wird nämlich nach der Belichtungsphase das Potential wieder kontinuierlich vermindert, so finden sich im Bereich von 1,5 V bis 1,15 V nach Maßgabe der zuvor umgesetzten anodischen Ladung q_L ein kathodischer Strom. Dieser besitzt nur dann ein deutliches Maximum bei etwa 1,2 V, wenn die vor der Belichtung gebildete Ag_2O -Deckschicht nicht dicker war als maximal 200 mC/cm^2 entsprechen. Die Ergebnisse bei der Belichtung einer solchen Elektrode sind in Bild 17 wiedergegeben. Die Reduktion der während der Belichtung erzeugten Reaktionsprodukte erfolgt bei tieferen Potentialen als die Reduktion des AgO zum Ag_2O . Dabei wird die kathodische Ladung q_{x1} umgesetzt.

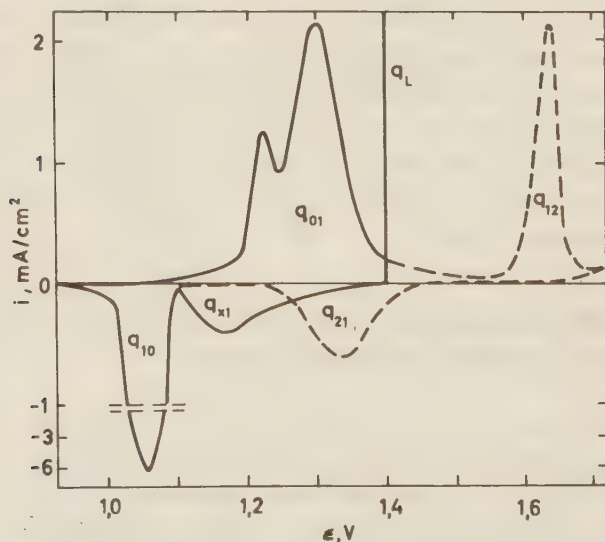


Bild 17 Anodische und kathodische Strom-Potentialkurven bei kontinuierlicher Potentialänderung mit $\pm 96 \text{ mV/min}$;
gestichelte Kurve: ohne Belichtung
ausgezogene Kurve: 10 min Belichtung bei 1,4 V.

VI.4 Strom-Zeitverlauf bei 5 ms Belichtung und konstantem Potential in 0,1 m und 1 m KOH

Bei Belichtung einer mit Ag_2O bedeckten Elektrode steigt der anodische Strom sofort an, d.h. mit einer Zeitkonstanten kleiner als die Anstiegszeit (2 ms) des mit einem Kameraerschluß gepulsten Lichtes einer Halogenlampe. Im Potentialbereich 1,2 V bis 1,5 V erreicht er dabei um so höhere Werte, je höher das Belichtungspotential ϵ_L ist (Bild 18 und 19). Bei mehrmaliger Belichtung mit trapezförmigen Lichtimpulsen gleicher Dauer (5 ms) und Intensität (Blende K, Tab. 1) in 0,1 m KOH ergeben sich die in Bild 18 wiedergegebenen Strom-Zeitkurven. Die beiden ausgewählten Beispiele bei $\epsilon_L = 1,3 \text{ V}$ und 1,5 V unterscheiden sich stark in den Formen, die charakteristisch für alle Potentiale der Bereiche von 1,2 V bis 1,35 V bzw. von 1,4 V bis 1,5 V sind.

Im tieferen Potentialbereich von $\epsilon_L = 1,2 \text{ V}$ bis 1,35 V erreicht der Strom sein Maximum gleichzeitig mit dem der Lichtintensität, um dann im Verlauf der konstanten Belichtung (1,8 ms langes horizontales Impulsdach der Lichtimpulse) wieder um 50% bei 1,2 V und 40% bei 1,3 V nach einer e-Funktion abzufallen (s. auch Bild 21c).

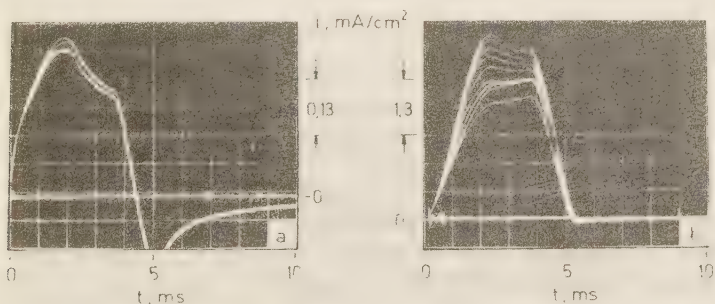


Bild 18 Strom-Zeitkurven in 0,1 m KOH bei Belichtung mit 5 ms dauernden Lichtimpulsen (Blende K, Tab. 1) bei konstant vorgegebenen Potentialen von a: 1,3 V und b: 1,5 V. In a sind 5, in b 9 Kurven in ca. 1 s Abstand übereinander aufgezeichnet wobei in b die Ströme von einem Impuls zum nächsten ansteigen.

Während die Lichtintensität in 1,2 ms auf null sinkt, fällt der Strom ab und erreicht einen kathodischen (d.h. negativen Wert, dessen Betrag bei 1,2 V 50% und bei 1,3 V 30% der zugehörigen anodischen Strommaxima entspricht. Diese kathodischen Ströme sind nach ca. 10 ms wieder abgeklungen. Zwischen dem ersten und den folgenden Lichtimpulsen ergeben sich hier kaum Änderungen der Strom-Zeitfunktionen (Bild 18a).

Im höheren Potentialbereich von $E_L = 1,4$ V bis 1,5 V jedoch ist das bei der ersten Belichtung erreichte Strom-Maximum deutlich niedriger und steigt bei jeder weiteren Belichtung an. Dabei verändert sich auch das zunächst leicht ansteigende in ein abfallendes Impulsdach. Im Übrigen entspricht die Strom-Zeitkurve dem Intensitätsverlauf der Lichtimpulse. Es tritt auch kein kathodischer Strom mehr auf.

Im Potentialbereich über 1,4 V wird bei der Belichtung anodisch ein Reaktionsprodukt gebildet, das beständig ist und den Oberflächenzustand der Elektrode verändert. Unter 1,4 V ist das bei Belichtung zunächst gebildete Produkt offensichtlich um so instabiler, je niedriger das Belichtungspotential ist, und es wird bereits während und im Anschluß an die Lichtimpulse kathodisch wieder reduziert. Dabei wird der ursprüngliche Oberflächenzustand wieder erreicht, so daß bei neuen Impulsen die vorherigen Strom-Zeitfunktionen reproduziert werden.

Die mit den ersten Lichtimpulsen auf einer neuen Ag_2O -Deckschicht bei den verschiedenen Belichtungspotentialen erreichten anodischen Ströme sind in Bild 19, Kurve 1 wiedergegeben. Der anodische Strom wird bei Belichtungspotentialen von 1,2 V bis 1,35 V nur unwesentlich größer, erst ab 1,35 V nimmt mit höheren Potentialen auch der Strom zu. Bei 1,5 V wird der zehnfache Stromwert von 1,2 V erreicht. Im Anschluß an eine 10malige Belichtung bei $E_L = 1,5$ V wurden die Kurven 2 und 3 aus den anodischen Strom-Maxima gewonnen, die bei abnehmenden E_L mit Licht verschiedener Intensität (Blende 3 bzw. K, Tab. 1) belichtet wurden. Nur im Potentialbereich 1,4 V bis 1,5 V ist der anodische Strom proportional der Lichtintensität. Bei 1,2 V bis 1,3 V verursacht eine verdoppelte Licht-

intensität nur etwa eine Stromzunahme von 25%.

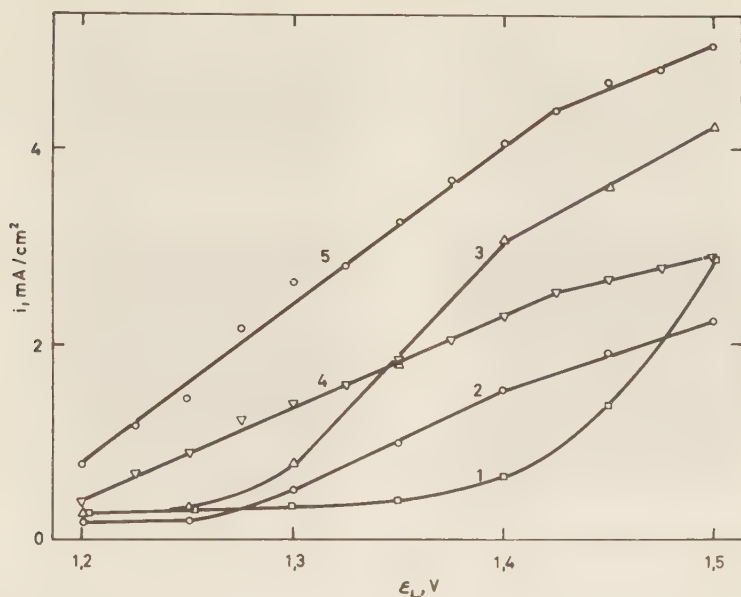


Bild 19 Strom-Maxima der Strom-Zeitkurven bei 5 ms Belichtung als Funktion von ϵ_L .

Kurve 1, 2 und 3 in 0,1 m KOH.

Kurve 1: erste Belichtung neu gebildeter Ag_2O -Deckschichten.

Kurve 2 und 3: bei 2 Lichtintensitäten (Blende 3 bzw. K, Tab. 1). Die Meßpunkte sind in der Reihenfolge sinkender Belichtungspotentiale aufgenommen. Vorher war die Elektrode 10 mal bei 1,5 V belichtet worden.

Kurve 4 und 5 in 1 m KOH: bei 2 verschiedenen Lichtintensitäten (Blende 3 bzw. K, Tab. 1). Die Meßpunkte sind in der Reihenfolge steigender Belichtungspotentiale an derselben Ag_2O -Deckschicht aufgenommen worden.

Bei höherer Konzentration (1 m KOH) ergeben sich andere Resultate für die Strom-Zeitkurven. Bei $\epsilon_L = 1,2$ V und 1,3 V wird das Strom-Maximum wieder gleichzeitig mit dem Maximum der Lichtintensität erreicht, um dann im Verlauf der konstanten Belichtung nur noch um ca. 25% bei 1,2 V und um 5% bei 1,3 V abzufallen. Der kathodische Strom erreicht auch nur

noch 30% bzw. 5% des Betrages der anodischen Strom-Maxima (Bild 20a, b). Im Bereich über 1,35 V werden keine kathodischen Ströme mehr beobachtet. Der anodische Strom nimmt im Potentialbereich von 1,2 V bis 1,5 V proportional mit der Lichtintensität (Bilder 19 Kurve 4 und 5, 20a und b) und linear mit dem Belichtungspotential ε_L zu (Bild 19 Kurve 4 und 5).

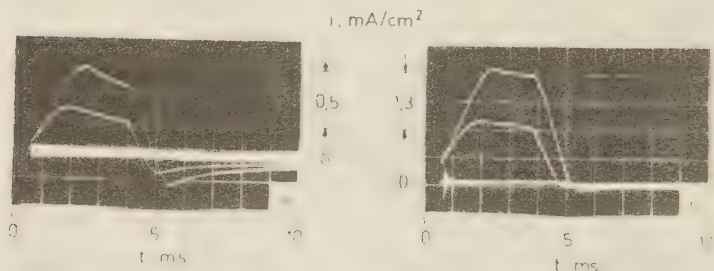


Bild 20 Strom-Zeitkurven in 1 m KOH bei 5 ms Belichtung
a: 1,2 V und b: 1,3 V.

Die bei diesen kurzen Belichtungszeiten fließenden anodischen Ströme führen zu Ladungen ($20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) die weniger als den zehnten Teil einer monomolekularen Schicht umsetzen können. Diese Vorgänge sind also nur als Initialschritte für eine Um-
bildung der Ag_2O -Deckschicht zu betrachten.

VI. 5 Strom-Zeitverlauf bei Belichtung bis zu 2 s und konstantem Potential in 0,1 m KOH

Bei Belichtungszeiten, die länger als 5 ms andauern, durchläuft der anodische Strom ein Minimum, das bei niedrigeren Potentialen $\varepsilon_L < 1,4 \text{ V}$ deutlicher ausgeprägt ist. Danach steigt der Strom wieder zu einem zweiten, höheren Maximum an. Dieses wird um so schneller erreicht und ist um so größer, je höher das Potential und je intensiver die Belichtung ist (Bild 21a-f). Im Anschluß an die Belichtung ergeben sich bei Potentialen unter 1,4 V stets kathodische Ströme. Die dabei umge-

setzten Ladungen werden bei längeren Belichtungszeiten nur geringfügig größer (Bild 21b und c).

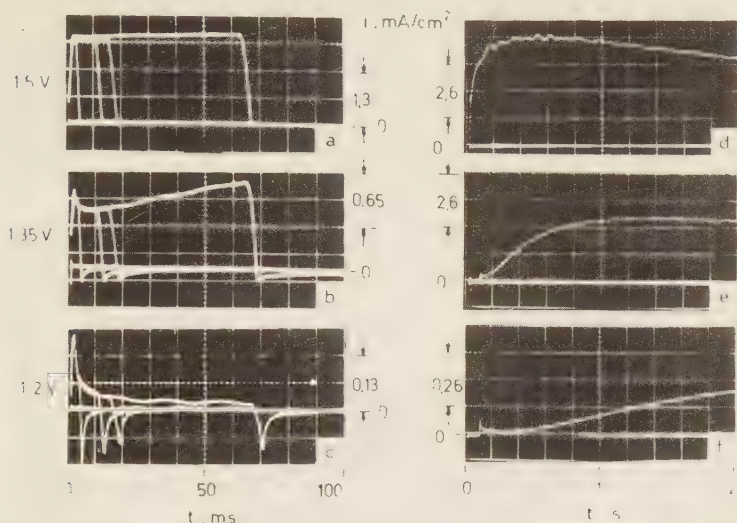


Bild 21 Strom-Zeitkurven in 0,1 m KOH während und nach ≤ 68 ms (a, b, c) und bei 2 s (d, e, f) Belichtung. Belichtungspotential $E_L = 1,5$ V (a, d), 1,35 V (b, e), 1,2 V (c, f).

VI.6 Strom-Zeitverlauf und Ladungsumsätze bei 10 min Belichtung und konstantem Potential an einer dünnen Ag_2O -Deckschicht in 0,1 m KOH

An einer weniger rauhen Elektrode, die in 0,1 m KOH elektrolitisch aufgeraut wurde und deshalb eine weniger dicke Ag_2O -Deckschicht (ca. $q_{01} = 150$ mC/cm²) aufweist als maximal möglich (ca. $q_{01} = 400$ mC/cm²), wurde zunächst das Potential mit +96 mV/min bis 1,4 V erhöht und darauf ein bestimmtes Belichtungspotential E_L eingestellt; bei diesem wurde dann mit konstanter Intensität 10 min lang (Blend 5, Tab. 1) belichtet.

Während der Belichtung zeigt der Strom auch nach den in den Kapiteln VI.4 und VI.5 beschriebenen Initialverlauf ein ver-

wickeltes Zeitverhalten. Innerhalb von 0,1 s wird hierbei ein Maximum erreicht. Anschließend sinkt der Strom bei Belichtungspotentialen zwischen 1,275 V und 1,525 V monoton um mindestens zwei Zehnerpotenzen ab (Bild 22, Kurven 4 bis 8).

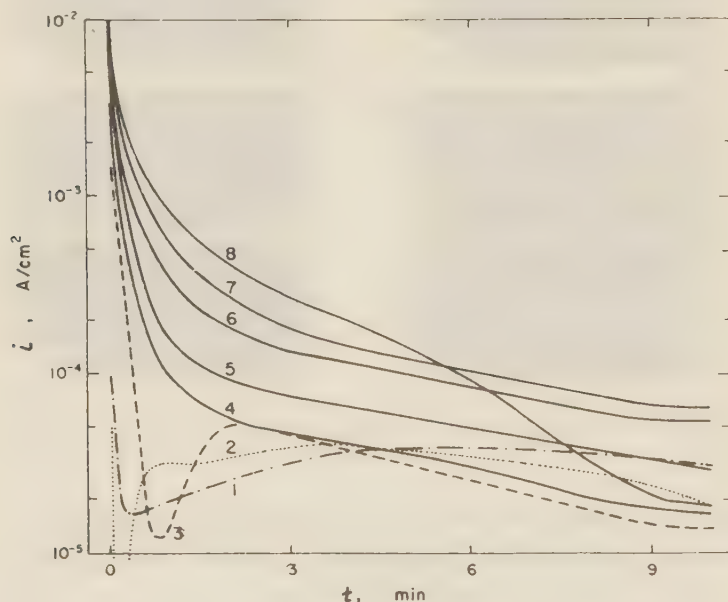


Bild 22 Strom-Zeitkurven während 10 min dauernder konstanter Belichtung (Blend 5, Tab. 1) und bei konstant vorgegebenem Potential

1: $E_L = 1,2$ V; 2: 1,225 V; 3: 1,25 V; 4: 1,275 V;
5: 1,3 V; 6: 1,4 V; 7: 1,5 V; 8: 1,525 V.

Zwischen dem anfangs sehr raschen und dem langsamen Stromabfall nach einigen Minuten wird dagegen bei Belichtungspotentialen zwischen 1,2 V und 1,25 V nach weniger als 1 min zunächst ein Minimum durchlaufen, auf das ein Anstieg zu einem zweiten, niedrigeren Maximum folgt, das um so später erreicht wird, je niedriger E_L ist (Bild 22, Kurven 1 bis 3). Innerhalb des genannten Potentialbereiches können im Minimum sogar kathodische Ströme auftreten, bei z.B. im Bild 22, Kurve 2, bei $E_L = 1,225$ V nach 10 s etwa $-45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Die bei der Belichtung pro Flächeneinheit fließende anodische Ladung q_L wird durch die Integration des Strom-Zeitverlaufs (Bild 22) gewonnen. q_L steigt mit dem vorgegebenen Belichtungspotential ϵ_L stark an (Bild 23). Nach der Belichtung wurde ϵ_L für weitere 10 min festgehalten. Dabei treten zwischen 1,22 V und 1,37 V kathodische und zwischen 1,42 V und etwa 1,55 V anodische Ströme auf. Diese klingen in wenigen Minuten auf kleine quasistationäre Werte ab. Integriert ergeben sie pro Flächeneinheit die Werte q_n (Bild 23).

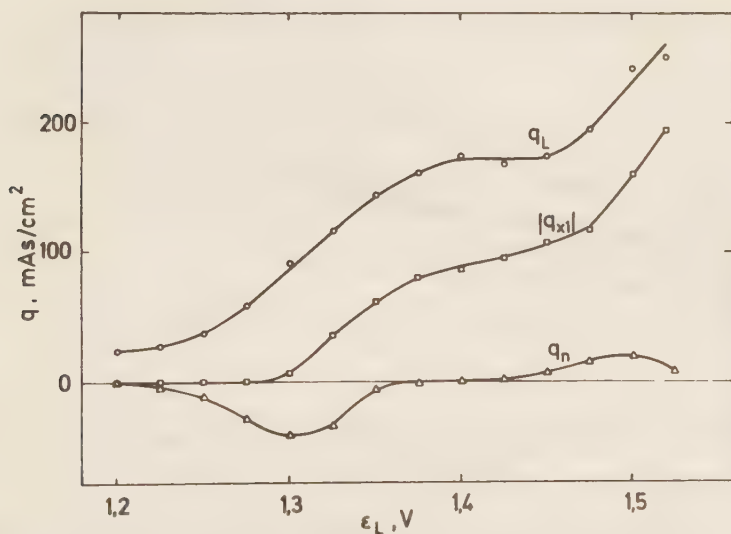


Bild 23 Potentialabhängigkeit der pro Einheit der geometrischen Elektrodenoberfläche fließenden Ladungen in 0,1 m KOH; q_L während 10 min, q_n nach Belichtung, und kathodische Ladung q_{x1} , die anschließend bei fallendem Potential vor der Reduktion des Ag_2O zum Ag auftritt.

Anschließend wurde das Potential mit -96 mV/min vermindert. Hierbei findet man ein kathodisches Strom-Maximum bei 1,2 V (vgl. Bild 17), in dessen Bereich pro Flächeneinheit die Ladung q_{x1} fließt, und ein kathodisches Strom-Maximum bei 1,05 V in einer Stromwelle, die genau mit der der Reduktion des Ag_2O zu Ag ohne Belichtung zusammenfällt. Die im Bereich dieser

Welle fließende Ladung, stimmt außerdem im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Ladung q_{10} ohne Belichtung bei sonst gleichen Bedingungen überein.

Es zeigt sich, daß im Intervall $1,27 \text{ V} < \varepsilon_L < 1,42 \text{ V}$ folgende Beziehung zwischen der Ladung q_L während, q_n nach Belichtung bei ε_L und der kathodischen Ladung q_{x1} bei fallendem Potential besteht (Bild 24):

$$q_L = - (2,0 \pm 0,05) \cdot (q_{x1} - q_n) \quad (17)$$

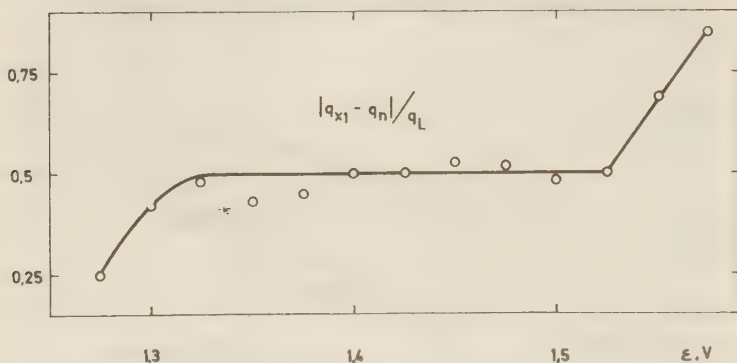


Bild 24 Potentialabhängigkeit des Verhältnisses $(q_{x1} - q_n)/q_L$

VI.7 Strom-Zeitverlauf und Ladungsumsätze bei 10 min Belichtung und konstantem Potential an dicken Ag_2O -Deckschichten in 0,1 m, 5 m und 10 m KOH

Bei den folgenden Versuchsreihen bei verschiedenen pH wurde stets die gleiche raue Versuchselektrode ($q_{01} > 300 \text{ mC/cm}^2$) benutzt. Die Ag_2O -Deckschichten wurden gebildet, indem das Potential mit $+160 \text{ mV/min}$ bis auf $1,5 \text{ V}$ erhöht und dann das Belichtungspotential ε_L eingestellt wurde. Bei diesem Potential wurde mit konstanter Intensität (Blende 5, Tab. 1) 10 min lang belichtet.

Der Strom-Zeitverlauf bei den verschiedenen Konzentrationen zeigt bei einzelnen Belichtungspotentialen starke Unterschiede

de (Bild 25). Bei keiner Konzentration tritt ein Strom-Minimum bei niedrigeren Belichtungspotentialen auf im Gegensatz zu dünneren Ag_2O -Schichten in 0,1 m KOH (Bild 22).

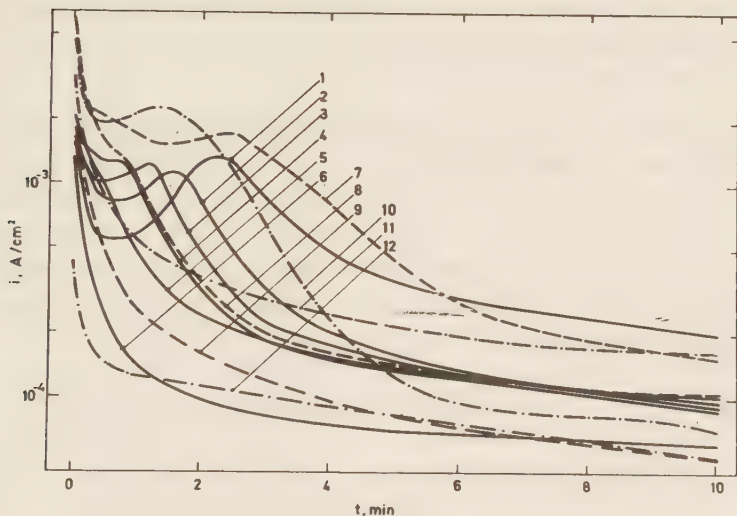


Bild 25 Strom-Zeitkurven während 10 min Belichtung (Blende 5, Tab. 1) bei konstantem Potential $\mathcal{E}_L$;
 ausgezogene Kurven in 10 m KOH
 1: $\mathcal{E}_L = 1,5$ V; 2: 1,45 V; 3: 1,4 V; 4: 1,35 V; 5: 1,3 V;
 6: 1,2 V
 gestrichelte Kurven in 5 m KOH
 7: 1,5 V; 8: 1,45 V; 9: 1,25 V
 strichpunktierte Kurven in 1 m KOH
 10: 1,5 V; 11: 1,45 V; 12: 1,2 V

Bei KOH-Konzentrationen über 1 m wird jedoch bei $\mathcal{E}_L = 1,5$ V der Stromabfall durch einen Anstieg zu einem zweiten hohen Maximum unterbrochen; ebenso in 10 m KOH bei $\mathcal{E}_L = 1,4$ V und 1,45 V. In 5 m KOH kann bei $\mathcal{E}_L = 1,5$ V und 1,45 V eine nach ca. 1 min wieder abklingende heftige Blasenentwicklung von Sauerstoff beobachtet werden.

Bei den übrigen Belichtungspotentialen ist der Strom-Zeitverlauf ähnlich dem in Bild 22 beschrieben.

Nach der Belichtung wurde das Abklingen eventueller anodischer oder kathodischer Ströme abgewartet (q_n), und dann das Potential mit -160 mV/min bis zu $1,15 \text{ V}$ vermindert. Um eine Trennung der Ladung q_{x1} , der Reduktion von anodisch gebildeten Produkten zum Ag_2O , von der Ladung q_{10} , der Reduktion des Ag_2O zum Ag , zu gewährleisten, wurde hier das Potential solange konstant gehalten, bis der kathodische Strom auf vernachlässigbare Werte abgeklungen war.

Die im Bereich bis $1,15 \text{ V}$ umgesetzten kathodischen Ladungen q_{x1} und die anodischen Ladungen q_L sind in Bild 26 für die Konzentrationen 1 m , 5 m und 10 m als Funktion des Belichtungspotentials ε_L aufgetragen. Die starke Zunahme der Ladungsumsätze bei $\varepsilon_L = 1,5 \text{ V}$ sind auf die direkte Oxydation des Ag_2O zum AgO zurückzuführen, wie das Auftreten einer Welle q_{21} bei fallendem Potential beweist (Bild 27).

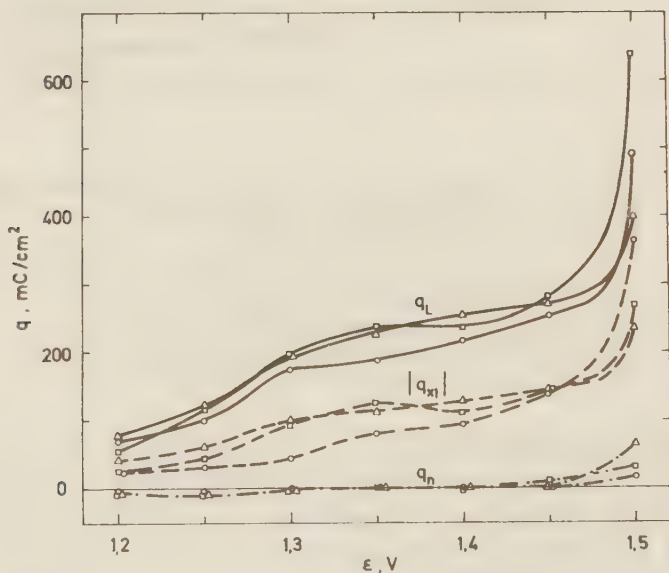


Bild 26 Potentialabhängigkeit der Ladungen : q_L (ausgezogene Kurven) während 10 min Belichtung, q_n (stichpunktiierte Kurven) nach Belichtung und q_{x1} (gestrichelte Kurven) kathodisch bei fallendem Potential vor der Reduktion des Ag_2O zum Ag ; $1 \text{ m KOH } \circ$; $5 \text{ m KOH } \square$; $10 \text{ m KOH } \triangle$.

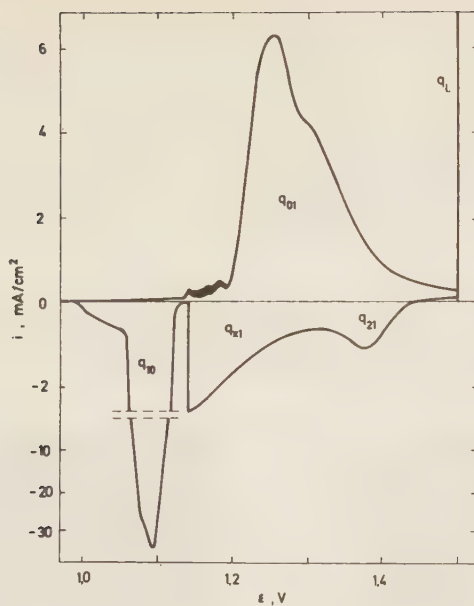


Bild 27 Anodische und kathodische Strom-Potentialkurve bei kontinuierlicher Potentialänderung mit $\pm 160 \text{ mV/min}$; 10 min Belichtung bei 1,5 V

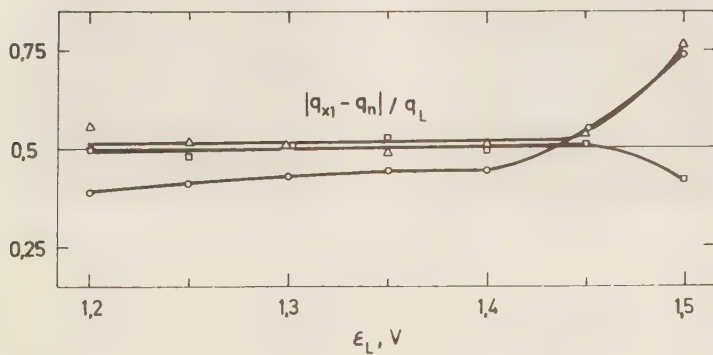


Bild 28 Potentialabhängigkeit des Verhältnisses $|q_{x1} - q_n| / q_L$ 1 m KOH $\circ$; 5 m KOH $\square$; 10 m KOH $\triangle$ (vgl. Bild 24).

Die anodische Oxydation des Ag_2O zu Ag , die hier bereits bei 1,5 V, bei 0,1 m KOH jedoch erst bei 1,55 V einsetzt, wirkt sich erhöhend auf das Ladungsverhältnis $|q_{x1} - q_n|/q_L$ aus, da q_L einen Anteil q_{12} und q_{x1} einen Anteil q_{21} mit $q_{12}/q_{21} = 1$ enthält. Entwicklung von Sauerstoff während der Belichtung dagegen führt zu einer Verminderung des Verhältnisses, da er durch Diffusion für die nachfolgende Reduktion verloren geht (Bild 28).

VI.8 Strom-Zeitverlauf bei 150 μs Belichtung mit hoher Lichtintensität bei konstantem Potential in 0,1 m KOH

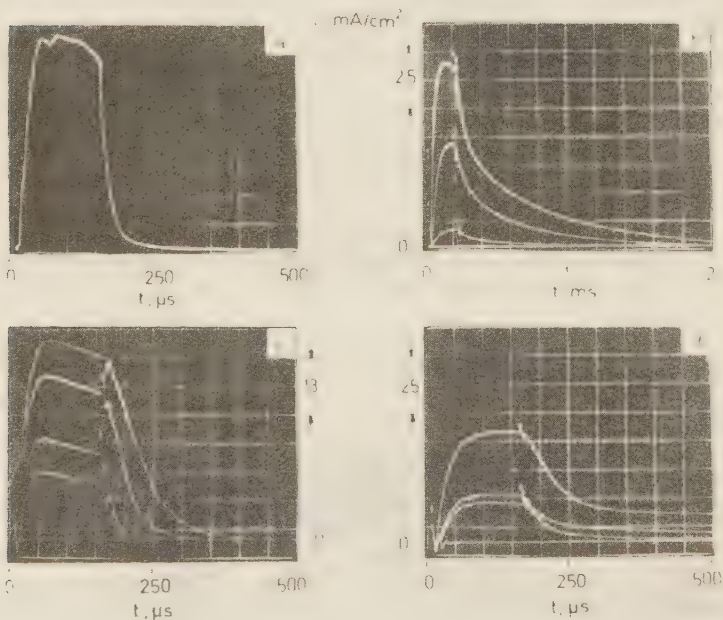


Bild 29 Zeitverlauf der Lichtintensität eines 150 μs langen Blitzes (a); Stromzeitkurven während und nach dem Blitz bei $E_L = 1,15$ V (b); 1,3 V (c); 1,53 V (d). Bei verschiedenen Lichtintensitäten (Blenden 2, 3, 5 bei b; 1, 2, 3, 5 bei c; 2, 3, 5 bei d, Tab. 1)

Bei Belichtung einer Ag_2O -Deckschicht mit dem intensiven Licht

des Blitzgerätes (Tab. 1) steigt auch hier der Strom sofort, d.h. mit einer Zeitkonstanten kürzer als die Anstiegszeit ($< 30 \mu s$) der verwendeten Lichtimpulse (Bild 29a) auf um so größere Werte an, je höher das vorgegebene Potential ist (Bild 30). Die Ströme steigen mit zunehmender Lichtintensität immer weniger an. Zu einer Verdoppelung des Stromes bedarf es hier etwa einer zehnfachen Lichtintensität (Bild 30). Bild 29b, c, d zeigt Strom-Zeitkurven bei Belichtung mit Lichtblitzen des im Bild 29a wiedergegebenen Intensitätsverlaufs bei Belichtungspotentialen $\epsilon_L = 1,15 \text{ V}$, $1,3 \text{ V}$ und $1,53 \text{ V}$, die charakteristische Bereiche repräsentieren.

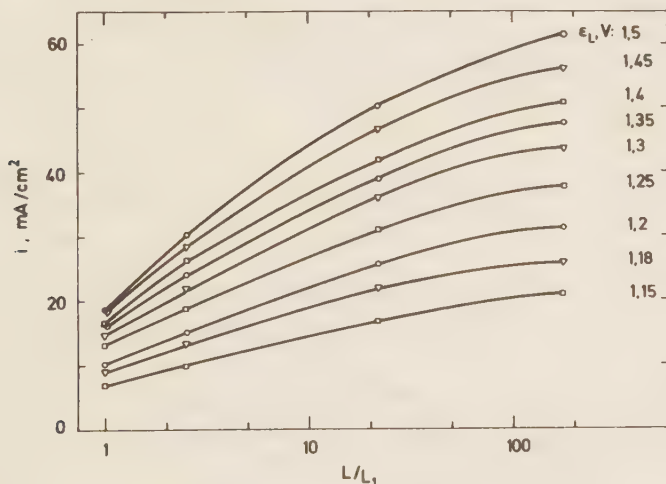


Bild 30 Maxima der Strom-Zeitkurven in 0,1 m KOH als Funktion der relativen Lichtintensität (L_1 = Blende 1, Tab. 1) ϵ_L als Parameter

Bei Potentialen $\epsilon_L = 1,25 \text{ V}$ bis $1,5 \text{ V}$ (Bild 29c) folgt der Strom beim Abschalten der Belichtung dem Abklingen des Lichtimpulses (vgl. Bild 29a) entsprechend dem nicht linearen Zusammenhang von Strom und Lichtintensität (Bild 30). Bei tieferen Potentialen klingt der Strom deutlich langsamer ab (Bild 29b). Bei höheren Potentialen bleibt dagegen nach dem Abklingen ein merklicher anodischer Strom bestehen (Bild 29d). Nachdem bei der Belichtung Ag_2O -Keime gebildet wurden, läuft die Oxydation des Ag_2O zum AgO langsam weiter. Dieser Strom fließt fast unverändert solange bis

sich mit einem Ladungsumsatz von 63 mC/cm^2 eine dicke AgO-Deckschicht ausgebildet hat. Bei der schwächsten Belichtung (Blende 2, Tab. 1) reicht die AgO-Keimbildung dagegen noch nicht aus, um die anodische Oxydation zu starten.

Die durch Integration der Strom-Zeitkurven erhaltenen, während der Belichtung umgesetzten Ladungen q_L sind in Bild 31 als Funktion von ϵ_L , mit der Lichtintensität als Parameter aufgetragen. Die Ladungen steigen angenähert linear mit dem Potential und linear mit dem Logarithmus der Beleuchtungsstärke L an (Bild 32):

$$q_L = (\epsilon_L - \epsilon^0) \cdot \beta \cdot \lg L / L_1 \quad (18)$$

wobei $\beta = \beta(\epsilon_L)$ eine Funktion des Belichtungspotentials ist (Bild 32). Aus den Kurven 3 und 4 des Bildes 31 ergibt sich für $\epsilon^0 \approx 0,95 \text{ V}$.

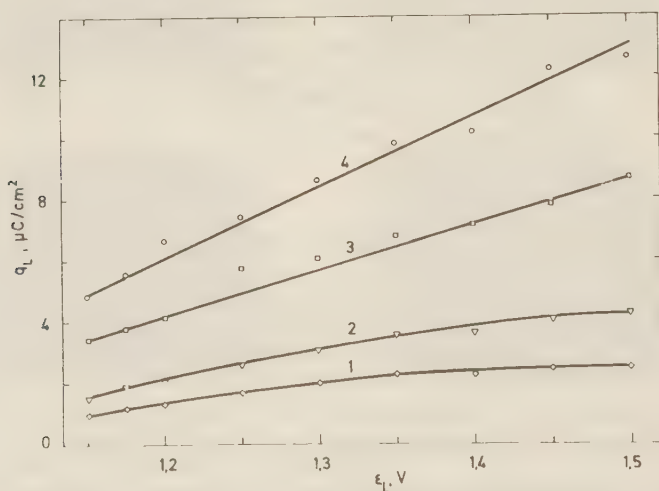


Bild 31 Ladungen q_L als Funktion von ϵ_L in 0,1 m KOH, Lichtintensität als Parameter;
 Kurve 1: Blende 1,
 Kurve 2: Blende 2,
 Kurve 3: Blende 3,
 Kurve 4: Blende 5, (Tab. 1).

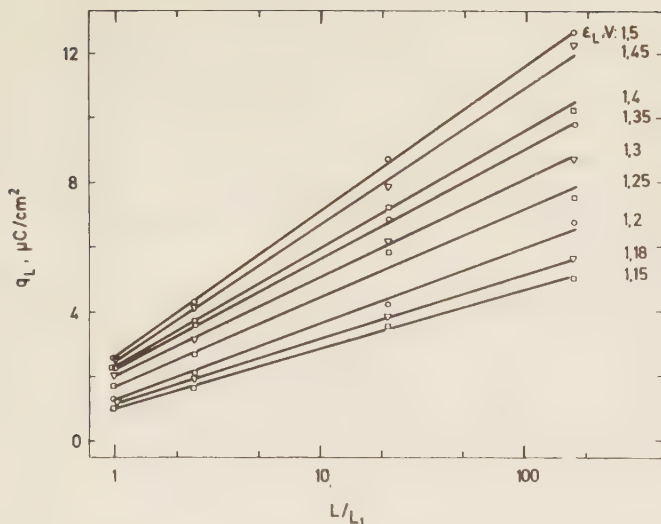


Bild 32 Ladungen q_L in 0,1 m KOH als Funktion der relativen Lichtintensität, ϵ_L als Parameter.

VI.9 Ladungsumsätze bei mindestens 30 min Belichtung auf frisch aufgedampften Elektroden in 0,1 m KOH

An einer frisch aufgedampften Elektrode wurde zunächst das Potential mit +160 mV/min bis 1,5 V erhöht. Bei dieser Oxydation der glatten Silberelektrode zur "ersten" Ag_2O -Deckschicht war der Ladungsumsatz q_{01} stets kleiner als 40 mC/cm^2 (Tab. 4). Danach wurde ein bestimmtes Belichtungspotential eingestellt. Die bei der Belichtung mit konstanter Intensität (Blende 5, Tab. 1) auftretenden anodischen Ströme ergeben bei den verschiedenen Belichtungspotentialen im Bereich von 1,3 V bis 1,5 V einen gleichartigen Strom-Zeitverlauf. Sie klingen zunächst rasch, dann langsam in 30 bis 60 min ab. Dabei fließen Ladungen q_L , die 5 bis 20mal größer sind, als die zur ersten Ag_2O -Deckschichtbildung aufgewendeten.

Nach der Belichtung wurde das Abklingen eventueller anodischer oder kathodischer Ströme abgewartet und dann das Potential mit -160 mV/min bis zu 1,18 V erniedrigt. Um eine Trennung der La-

dung q_{x1} für die Reduktion von anodisch während der Belichtung gebildeten Produkten zum Ag_2O von der Ladung q_{10} für die Reduktion des Ag_2O zum Ag zu gewährleisten, wurde hier das Potential solange konstant gehalten, bis der kathodische Strom auf vernachlässigbare Werte abgeklungen war. Die im Bereich bis 1,18 V umgesetzte kathodische Ladung q_{x1} (Tab. 4) beträgt etwa das 3fache von q_{01} . Die nachfolgend Reduktion des Ag_2O zum Ag ergibt Ladungen q_{10} , die 4 bis 8mal größer sind als q_{01} .

Tabelle 4 Ladungsumsätze bei Oxydation und Reduktion belichteter frisch aufgedampfter glatter Elektroden

	t	Ladungen in mC/cm^2						
V	min	q_{01}	q_{10}	q_L	q_{x1}	q_{21}	$q_{01} + q_L$	$q_{10} + q_{x1}; q_{21}$
1300	52	24	201	261	78	-	285	279
1350	52	27	230	281	86	-	308	316
1425	30	25	151	189	66	-	214	217
1500	60	28	106	134	57	-	162	163
1500	30	37	126	151	-	70	188	196

Die insgesamt fließenden anodischen Ladungen q_{01} und q_L entsprechen dem Betrag der insgesamt fließenden kathodischen Ladungen q_{x1} und q_{10} bis auf weniger als 3% (Tab. 4). Dies gilt auch für den Fall bei $\varepsilon_L = 1,5$ V, bei dem eine AgO -Deckschicht gebildet wurde, deren Nachweis aus der kathodischen Stromwelle bei 1,34 V (vgl. Kapitel VI.1) erfolgte.

Die bei der Belichtung umgesetzten Ladungen q_L tragen also überwiegend zum weiteren Wachstum der Ag_2O -Deckschicht bei. Das infolge der Belichtung auch gebildete Produkt X, wie später gezeigt wird (s.S. 56), mit der Oxydationszahl $x = 2$, muß wegen der ausgeglichenen Ladungsbilanz $q_{01} + q_L = |q_{10} + q_{x1}|$ direkt anodisch aus den Silberatomen der Metallphase gebildet werden. Zu den gleichen Ergebnissen an glatten Elektroden kamen auch R. Memming und Mitarbeiter⁵⁴.

VII. Anodische Folgeprozesse der Belichtung

VII.1 Oxydationszahlen von Primär- und Sekundärprodukten der Belichtung an aufgerauhten Elektroden

Bei Belichtung von Silberelektroden, die mit einer nicht zu dünnen Ag_2O -Schicht bedeckt sind, kann man die Oxydationszahlen der wichtigsten Produkte anhand der Ladungsbilanzen ermitteln.

Aus dem Ag_2O bildet sich unter dem Einfluß von Licht ein zunächst mit S bezeichneter Stoff mit der Oxydationszahl s. Dieser wird in einer anodischen Reaktion oxydiert zu einem Produkt X mit der Oxydationszahl x.



Die bei konstanten Belichtungspotentialen ε_L im Bereich von 1,2 V bis 1,5 V auftretende anodische Ladung $q_L = q_{sx}$ zur Erzeugung der Menge n_x des Stoffes X (Bilder 23 und 26) kann bei kathodischer Reduktion dieses Stoffes X zu einem Produkt A mit der Oxydationszahl a, d. h. durch Ablauf der Reaktion:



in einer Stromwelle vor der Reduktion des Ag_2O zum Ag als q_{xa} wiedergefunden werden (Bild 17). Dabei ergibt sich, daß q_{sx} doppelt so groß ist wie $|q_{xa}|$ (Bilder 24 und 27), sofern die nach der Belichtung fließende Ladung q_n (17) vernachlässigen kann:

$$q_{sx} = n_x(x - s)F = -2q_{xa} = -2n_x(a - x)F. \quad (22)$$

a ist also das arithmetische Mittel von x und s

$$a = (x + s)/2. \quad (23)$$

Durch Belichtung wird ein Teil des Ag_2O nach (19) verbraucht. Dieser Teil stünde für die Reduktion in der Stromwelle q_{10} nicht mehr zur Verfügung. Bei der Reduktion des Ag_2O zum Ag tritt aber die gleiche Menge auf, wie zuvor insgesamt anodisch gebildet worden war: $q_{10} = -q_{01}$. Das durch Belichtung zersetz-

te Ag_2O muß also durch den Reaktionszyklus (20), (21), der von S über X nach A führt, wieder gebildet worden sein. Das Produkt A ist also mit Ag_2O identisch und seine Oxydationszahl ist

$$a = 1. \quad (24)$$

Nach Belichtung bei konstantem Potential $\mathcal{E}_L$ wurde das Potential statt abgesenkt (Bild 17) ^{auch} noch bis 1,7 V weiter erhöht (Bild 16) und damit die Oxydation eines Teils des noch vorhandenen Ag_2O zum AgO in einer Stromwelle mit der Ladung q'_{12} erzwungen. Die anschließende Reduktion bei fallendem Potential läuft in drei Wellen mit den Ladungen q'_{21} , q'_{xa} und q'_{10} ab. In 0,1 m und 1 m KOH ergibt sich bei Belichtungspotentialen im Bereich von 1,3 V bis etwa 1,5 V für die Ladungsbilanz folgender Zusammenhang. Bis $\mathcal{E}_L = 1,5$ V kann $q_L = q_{sx}$ gesetzt werden und es gilt

$$\frac{0,5 q_L + q'_{12}}{|q'_{21} + q'_{xa}|} = 1 \pm 0,03. \quad (25)$$

Bei höheren Potentialen dagegen enthält q_L einen Anteil q''_{12} , da bei diesen Potentialen bei Belichtung bereits etwas Ag_2O zu AgO oxydiert wird. Bei 1,52 V z.B. ist $q''_{12} \approx 0,35 q_L$. Hier gilt

$$\frac{0,5 q_L + q'_{12}}{|q'_{21} + q'_{xa}|} < \frac{0,5 q_{sx} + q'_{12}}{|q'_{21} + q'_{xa}|} = 1. \quad (26)$$

Von dem Produkt X hat sich bei der Potentialerhöhung ^{bis 1,7V} der größte Teil Δn_X (mehr als 90%) in AgO umgewandelt, denn die Reduktionsladung q'_{xa} beträgt jetzt nur noch höchstens 8% der Ladung q_{xa} bei sofortiger Potentialerniedrigung nach erfolgter Belichtung. Genau um diese Ladungsdifferenz $q_{xa} - q'_{xa}$, die einer Menge $\Delta n_X = (q_{xa} - q'_{xa}) / (a - x) \cdot F$ entspricht, ist die kathodische Ladung q'_{21} der AgO -Reduktion zum Ag_2O gegenüber $-q'_{12}$ zur Reduktion der vorher aus Ag_2O gebildetem AgO verändert:

$$q_{xa} - q'_{xa} = q'_{21} + q'_{12}. \quad (27)$$

Die AgO-Menge ist also um $\Delta n_{\text{AgO}} = (q'_{21} + q'_{12})/F$ vergrößert. Da diese mit Δn_X übereinstimmt, gilt

$$\Delta n_X = (q_{x1} - q'_{xa})/(x - a)F = \Delta n_{\text{AgO}} = (q'_{12} + q'_{21})/F. \quad (28)$$

Aus dem Vergleich mit dem experimentellen Befund (27) ergibt sich bei $a = 1$ die Oxydationszahl von X zu

$$x = 2. \quad (29)$$

Die Umwandlung in AgO erfolgt also stromlos. Damit steht die Tatsache im Einklang, daß die Form der scharfen anodischen Welle q'_{12} für die Bildung des AgO gegenüber q_{12} unverändert bleibt. Ein zweiter anodischer Prozeß $X + \dots \rightarrow \text{AgO} + (2 - x)e^-$ bei $x < 2$ sollte zu einer Verbreiterung dieser Welle führen. Der Beginn der Oxydation innerhalb dieser Stromwelle q'_{12} ist zu einem niedrigeren Potential hin verschoben, das Maximum findet man bei $E = 1,62$ V anstatt bei 1,65 V. Dies deutet ebenfalls darauf hin, daß schon während und nach der Belichtung bei Potentialen unter $E = 1,5$ V AgO-Keime gebildet worden sind und damit die autokatalytische Oxydation des AgO schon bei niedrigerer Überspannung in Gang kommt. Auch aus den galvanostatischen Messungen bei Belichtung ist dies zu erkennen (Bild 12 Kurve 2 und Bild 13 Kurve 1).

Mit $a = 1$ und $x = 2$ folgt nach (23) für die Oxydationszahl des Produktes S der Belichtung

$$s = 0. \quad (30)$$

VII.2 Stoffliche Natur der Produkte

Der unter dem Einfluß von Licht aus dem Ag_2O entstehende Stoff S muß auf Grund seiner Oxydationszahl aus Silberatomen aufgebaut sein. Die Silberatome entstehen entsprechend der Lichtabsorption vorwiegend an der Grenzfläche der Elektrode zur Lösung auf einem Untergrund von unzersetzt gebliebenem Ag_2O . Sie können sich eventuell noch zu kleinen Silberkeimen zusammenlagern, bevor sie in einer anodischen Reaktion verbraucht werden. Auf jeden Fall hat das auf diese Weise entstandene Silber eine höhere freie Enthal-

pie als Silber in der kompakten Metallphase. Somit kann mit anodischen Folgereaktionen gerechnet werden, die sonst erst bei höheren Potentialen ablaufen.

Nach den thermodynamischen Daten (Tab. 2) ist die direkte Oxydation des Silbers zum AgO ab $\mathcal{E} = 1,29 \text{ V}$ möglich. Im allgemeinen ist bei diesen Potentialen die Silberelektrode bereits mit einer Ag_2O -Deckschicht überzogen, so daß AgO nur durch Weiteroxydation von Ag_2O gebildet werden kann. Diese ist jedoch erst ab $\mathcal{E} = 1,41 \text{ V}$ möglich. Bei den Versuchen tritt sie stets erst ab $1,6 \text{ V}$ auf. Die bei der photochemischen Zersetzung des Ag_2O entstehenden Silberatome oder -keime können dagegen direkt anodisch zu einem Produkt X der Oxydationszahl 2 wie AgO oxydiert werden. Da andere Anionen in der Lösung fehlen, muß es sich hier ebenfalls um ein Oxid oder Aquoxid handeln, das hier mit AgO^* bezeichnet werden soll. Da es sich, wie wir gesehen haben, irreversibel und stromlos in normales AgO umwandelt, ist es weniger stabil als dieses. Trotzdem erfolgt die anodische Oxydation der Silberkeime Ag_k zu AgO bereits bei Potentialen unter $1,29 \text{ V}$, offenbar weil die freie Enthalpie der Silberkeime gegenüber massiven Silber stärker erhöht ist als die des AgO^* gegenüber dem AgO .

Bei Belichtungspotentialen unter $1,3 \text{ V}$ jedoch wird das gebildete AgO^* in $0,1 \text{ m KOH}$ während und unmittelbar nach der Belichtung (Bilder 18a und 21c) relativ schnell und in 1 m KOH langsamer wieder kathodisch zum Ag_2O reduziert. Die entsprechende Reduktion des AgO ist thermodynamisch unter $1,42 \text{ V}$ möglich und wird dort auch gefunden. Die Reduktion des AgO^* beginnt zwar im gleichen Potentialgebiet, erfolgt aber zunächst wesentlich langsamer. Das Maximum des kathodischen Stromes ist um $0,15 \text{ V}$ zu niedrigeren Werten verschoben. Offenbar bestehen hier kinetisch stärkere Hemmungen als für die AgO -Reduktion.

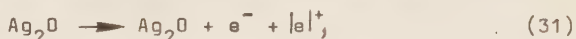
Das AgO^* kann eine Modifikation des Ag(I, III) -Oxids mit $\text{Ag}^+(4d^{10})$ und $\text{Ag}^{3+}(4d^8)$ sein; es wäre aber auch an ein Ag(II) -Oxid mit $\text{Ag}^{2+}(4d^9)$ zu denken, das sich durch Disproportionierung und unter Strukturänderungen in Silber(I, III)-Oxid umwandelt. Gossner und Polle geben ein Oxid AgO_x mit kubisch-

flächenzentriertem Gitter an, das unter speziellen Bedingungen auf Silber in wäßrigen Lösungen entsteht⁴³ und möglicherweise mit dem hier gefundenem AgO^* identisch ist.

Bei magnetischen Messungen an der von H. Heller entwickelten magnetischen Waage⁵² konnte nicht entschieden werden, ob das paramagnetische $\text{Ag}^{2+}(4d^9)$ Bestandteil des AgO^* ist oder nicht. Bei den geringen Mengen von photochemisch gebildetem AgO^* ergaben die Messungen innerhalb der Fehlergrenzen keine Änderungen der magnetischen Eigenschaften gegenüber dem Ag_2O und dem AgO .

VII.3 Reaktionsschema

Bei Lichtabsorption in der halbleitenden Deckschicht werden Ladungsträgerpaare (Leitungselektron, Defektelektron) erzeugt,



die eine relativ starke Konzentrationserhöhung der Minoritätsträger zur Folge haben. Dadurch wird auch ihre Fermi-Energie, d. h. ihr chemisches Potential, gegenüber dem thermischen Gleichgewicht stark erhöht. Es erhebt sich nun die Frage, ob die Minoritätsträger direkt an den beobachteten ^{anodischen} Sekundärprozessen beteiligt sind.

Falls das Ag_2O ein p-Leiter ist, könnten nur Reaktionen, die Elektronen verbrauchen, also kathodische Reaktionen beschleunigt werden. Die beobachteten anodischen Vorgänge wären also nicht zu erklären.

Bei n-leitendem Ag_2O könnten dagegen die Defektelektronen direkt an den anodischen Reaktionen beteiligt sein und eine Erhöhung ihrer Geschwindigkeit hervorrufen. So ist z. B.



eine mögliche Erklärung für die beobachtete heftige Sauerstoffentwicklung beim Belichtungspotential $E_L = 1,5 \text{ V}$ in 5 m KOH. Dabei ist aber auch die Ladungsbilanz (17) verändert (Bilder 26 und 28).

Für alle anderen Messungen bei Belichtungspotentialen im Bereich von 1,3 V bis 1,53 V in 0,1 m KOH und von 1,2 V bis 1,45 V in 1 m, 5 m und 10 m KOH gilt die Beziehung (17) für die Ladungsbilanz. Soll dieses Ergebnis bei der unmittelbaren Mitwirkung von durch Belichtung entstehenden Defektelektronen an der anodischen Oxydation erklärt werden, so muß neben



noch zusätzlich (32) oder die Entladung von Sauerstoff O_2 im Gitter



ablaufen, und daraus resultiert die Bruttoreaktion:

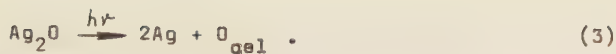


Der elektrochemische Teilvorgang (33) könnte bei thermischem Gleichgewicht im Ag_2O , d. h. ohne photochemische Anregung, erst oberhalb von etwa 1,4 V stattfinden. Da die Oxydation schon unter 1,27 V, also etwa 0,15 V tiefer einsetzt, müßte die Fermi-Energie der Defektelektronen um mindestens 3,4 kcal/Mol durch Erhöhung ihrer Konzentration p gegenüber dem Gleichgewichtswert p_0 angehoben sein. Hieraus ergäbe sich ein Verhältnis von mindestens

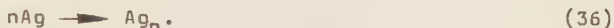
$$p/p_0 = 10^{2,5}.$$

Bei dieser Deutung ist schwer einzusehen, warum bei Belichtung auf dem Ag_2O anodisch unmittelbar AgO^* unter Umwandlung der Teilgitter entsteht. Die größte Schwierigkeit würde die Erklärung des Verhältnisses 2:1 der Beträge der anodischen und kathodischen Ladung bereiten. Müßten doch bei Potentialen zwischen etwa 1,27 V und 1,42 V die beiden ungekoppelten, Defektelektronen verbrauchenden Vorgänge, die Sauerstoffentladung im Gitter und die Oxydation von Hydroxylionen der Lösung in der Durchtrittsreaktion, mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen.

Es ist deshalb wahrscheinlicher, daß die Ladungsträger durch Wechselwirkung mit den Gitterbausteinen eine photochemische Zersetzung des Silber(I)-Oxids zu Silber und Sauerstoff bewirken³⁶.



Bei der vorliegenden Polarisation werden die $|\text{e}|^+$ ins Innere wandern und dort Sauerstoff-Ionen zu gelöstem Sauerstoff (O_{gel}) entladen, währenddessen die e^- zur Deckschichtoberfläche streben und dort Silberatome bilden. Von den entstandenen Silberatomen können sich (analog zur Keimbildung beim photographischen Prozeß in Silberhalogeniden) benachbarte zu Keimen zusammenlagern

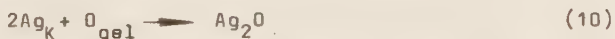


Der im Gitter gelöste Sauerstoff dagegen muß zu Molekülen rekombinieren



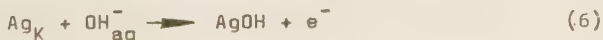
und entweichen, da er nach den Ladungsbilanzen bei Potentialerniedrigung nicht reduziert wird.

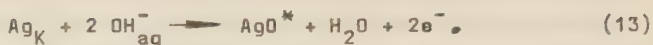
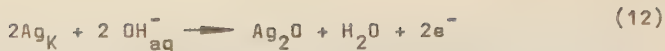
Wenn die Photozersetzung unabhängig vom Potential abläuft, so muß bei niedrigeren Potentialen bei gleicher Belichtungszeit und Beleuchtungsstärke zumindest bei den kürzesten Lichtimpulsen insgesamt gleichviel Ag_2O zersetzt werden wie bei höheren Potentialen, solange Lichtabsorption durch photochemisch unwirksame Produkte nicht zu erwarten ist. Da aber bei niedrigeren Potentialen nur geringe anodische Ströme und Ladungsumsätze auftreten, müssen die Produkte auch in einer Konkurrenzreaktion abreagieren können. Diese besteht in einer stromlosen Rückreaktion der primären Photoprodukte



da nach $q_{10} = -q_{01}$ bei der kathodischen Reduktion des Ag_2O genausoviel nachgewiesen wird, wie zuvor anodisch gebildet worden war.

Mit steigenden Belichtungspotentialen erhalten die anodischen Reaktionen eine immer größere Affinität. Sie verbrauchen deshalb immer schneller die entstehenden Ag-Keime, so daß die Rückreaktionen nur noch eine untergeordnete Rolle spielen. Es ist mit folgenden anodischen Reaktionen zu rechnen:

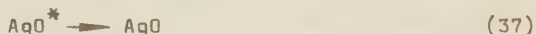




Experimentell zeigt sich, daß nach (17) in 0,1 m KOH bei höheren Konzentrationen bereits oberhalb von 1,2 V weit überwiegend AgO^* entsteht. In der Reaktion (12) entsteht wie bei der Rückreaktion (10) wieder das lichtempfindliche Ag_2O . Dagegen ist AgO und wahrscheinlich auch AgOH lichtunempfindlich. Letzteres wandelt sich aber nach



langsam in Ag_2O um. Nach längerer Belichtung und bei Belichtungspotentialen über 1,3 V wird deshalb als Produkt immer AgO^* nachgewiesen. Dieses kann sich, z.B. bei Potentialerhöhung stromlos nach



in normales AgO umwandeln. Bei Potentialen unter 1,4 V erfolgt nach Bild 17 als Konkurrenzreaktion die Reduktion zum Ag_2O :



VII.4 Diskussion des Strom-Zeitverlaufs bei Belichtung, insbesondere Initialvorgänge

Bei Belichtung über den Kameraschluß treten innerhalb der ersten 10 ms Initialvorgänge auf, die besonders deutlich bei niedrigeren Belichtungspotentialen ausgeprägt sind, wenn nur schwache anodische Ströme auftreten (Bilder 18a und 21c). Wenn die Lichtintensität den vollen Wert erreicht hat, durchläuft der Strom ein anodisches Maximum und klingt zunächst relativ schnell mit einer Zeitkonstanten von etwa 5 ms ab. Beim Abschalten der Belichtung ergibt sich der umgekehrte Verlauf mit einem kathodischen Strommaximum.

Dieses Verhalten kann zum Teil durch die Erhöhung der elektrophysikalischen Leitfähigkeit der Schicht durch inneren Photoeffekt gedeutet werden. Der Potentialsprung an der Grenze Oxid/Lösung erstreckt sich ohne Belichtung bei schlechter Leitfähigkeit relativ weit ins Oxid hinein. Bei verbesserter Leit-

fähigkeit ist dagegen die Raumladungszone im Gleichgewicht auf eine dünne Grenzschicht komprimiert. Dadurch wächst die Doppelschichtkapazität und damit die Ladung zur Einstellung des konstant vorgegebenen Potentialsprungs. Bei den vorliegenden Potentialen ist also ein abklingender anodischer Strom zu erwarten. Die Zeitkonstante für diesen Vorgang ergibt sich aus der Leitfähigkeit κ und der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ in der Grenzschicht zu

$$\tau = \epsilon_0 \epsilon / \kappa. \quad (39)$$

Nach der Belichtung dagegen nimmt die Doppelschicht wieder ihren vorigen Zustand an, wozu ein entsprechender kathodischer Strom nötig ist. Gegen diese Deutung scheint allerdings zu sprechen, daß nach etwas längerer Belichtung bei hohen Potentialen kein kathodischer Strom mehr auftritt. Die folgende Deutung ist dagegen imstande auch diese Erscheinung zu erklären.

Bei der Belichtung entstehen zunächst Silberatome, die auf Gitterplätzen verbleiben:



Da der gleichzeitig entstehende gelöste Sauerstoff O_{gel} in keiner Ladungsbilanz mehr auftritt, wurde gefolgert, daß er überwiegend rekombiniert und entweicht. Die Ag-Atome auf Gitterplätzen werden anodisch oxydiert, solange durch Belichtung genügend nachgeliefert werden:

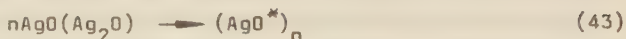


Dies führt zu dem beobachteten anodischen Strom. $\text{AgO}(\text{Ag}_2\text{O})$ ist dabei als überstöchiometrisch im Ag_2O enthaltener Sauerstoff aufzufassen. $\text{Ag} \cdot (\text{Ag}_2\text{O})$ und $\text{AgO}(\text{Ag}_2\text{O})$ haben eine sehr hohe freie Enthalpie, so daß (41) bereits bei 1,2 V möglich ist und $\text{AgO}(\text{Ag}_2\text{O})$ noch bei 1,5 V in der Konkurrenzreaktion



reduziert werden kann. Dies führt zu der beobachteten Verminderung der anodischen Ströme und nach der Belichtung zu kathodischen Strömen, soweit nicht bei hinreichend hoher Konzentration durch Zusammenlagerung und Strukturumwandlung bereits grös-

sere AgO^* -Keime entstanden sind.



Für diese Deutung spricht das folgende Meßergebnis. Bei einem Belichtungspotential von $E_L = 1,5 \text{ V}$ wurde die Ag_2O -Deckschicht zunächst 5 ms und dann 70 ms lang belichtet. Nach der kürzeren Belichtungszeit ergibt sich ein kathodischer Strom wogegen nach der längeren Belichtungszeit noch für kurze Zeit ein geringer anodischer Strom beobachtet wird, der auf Oxydation von noch vorhandenem, aus $\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{O})$ entstandenen Silberkeimen zu Ag zurückgeführt werden kann.

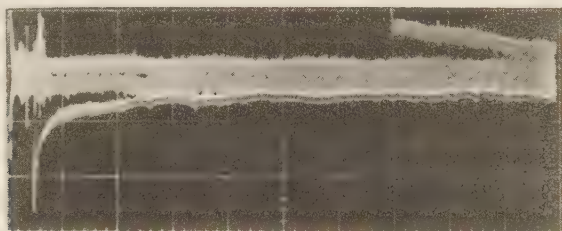
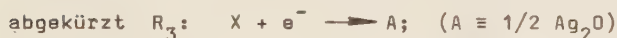
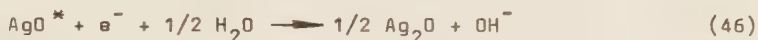
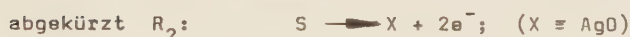
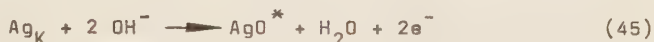
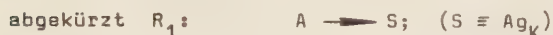


Bild 33 Strom-Zeitverlauf nach 5 ms und 70 ms Belichtung bei $E_L = 1,5 \text{ V}$ in $0,1 \text{ m KOH}$; Ordinate $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Abszisse 10 ms pro Rastereinheit. Die hohen anodischen Ströme bei der Belichtung sind nicht registriert.

Im Anschluß an diese Initialvorgänge im ms-Bereich zeigt der Strom-Zeitverlauf in $0,1 \text{ m KOH}$ bei Belichtungspotentialen im Bereich von $E_L = 1,2 \text{ V}$ bis $1,25 \text{ V}$ innerhalb der ersten 2 min der Belichtung ein einem Einschwingvorgang ähnliches Verhalten. Auf ein hohes Strommaximum, das nach etwa 1 s erreicht wird, folgt ein Minimum und ein Anstieg des Stromes auf ein zweites niedrigeres Maximum, um danach monoton mit einer größeren Zeitkonstanten langsam abzuklingen (Bild 22). Innerhalb des genannten Potentialbereichs können im Minimum sogar kathodische Ströme auftreten. Dies beweist, daß neben anodischen Reaktionen in diesem Potentialbereich auch ein kathodischer Vorgang als Sekundärprozeß auftreten kann. Einen solchen haben wir bereits in der Reduktion des AgO^* zu Ag_2O kennengelernt.

VII.5 Modell für den Strom-Zeitverlauf bei Belichtung

Es soll versucht werden einige wesentliche Züge des Anfangsverlaufs des Stromes an einem stark vereinfachten Modell zu demonstrieren. Hierzu sei das folgende Reaktionsschema betrachtet:



Die Geschwindigkeitskoeffizienten der angegebenen Reaktionen seien in der Reihenfolge der Gleichungen mit k_1 , k_2 und k_3 bezeichnet. Diese werden in erster Näherung als konstant angesehen. Bei größeren Umsätzen der Produkte, die mehr als einer monomolekularen Schicht entsprechen, werden sie jedoch in Wirklichkeit durch den Einfluß von Transportvorgängen erheblich verändert. Auch aus diesem Grunde lassen sich durch Vergleich der folgenden Rechnung mit den Meßergebnissen nur qualitative Aussagen und keine Werte für Geschwindigkeitskonstante entnehmen.

Für die angegebenen Reaktionen sollen möglichst einfache kinetische Ansätze angegeben werden. Dabei sollen im folgenden A, S und X geeignete Konzentrationsgrößen der entsprechenden Stoffe bedeuten, deren Änderungen proportional den umgesetzten Mengen sind.

Die Konzentration S nimmt aufgrund des Ablaufs von R_1 bei Belichtung von A entsprechend der effektiv wirksamen Lichtintensität L_{eff} zu nach

$$\dot{S}_1 = k_1 L_{\text{eff}} \cdot \quad (47)$$

Für L_{eff} ergibt sich aus der Beleuchtungsstärke L unter Berücksichtigung der Abschirmeffekte der gebildeten Produkte S und X

$$L_{\text{eff}} = L(1 - \alpha S - \beta X). \quad (48)$$

Verringert wird S durch die Weiterreaktion nach R_2 wobei sich X erhöht:

$$\dot{S}_2 = -k_2 S = -\dot{X}_2. \quad (49)$$

Durch R_3 nimmt X ab und A zu:

$$\dot{X}_3 = -k_3 X = -\dot{A}_3 \quad (50)$$

Mit den Abkürzungen

$$l_1 = k_1 L, \quad l_2 = \alpha L + k_2, \quad l_3 = \beta L \quad (51)$$

erhält man das Differentialgleichungssystem:

$$\begin{aligned} \dot{S} &= l_1 - l_2 S - l_3 X \\ \dot{X} &= k_2 S - k_3 X. \end{aligned} \quad (52)$$

Da (40) und (42) elektrochemische Reaktionen sind, ergibt sich somit ein anodischer Strom

$$I_a = 2F\dot{X}_2 \quad (53)$$

und ein kathodischer Strom

$$I_k = F\dot{X}_3. \quad (54)$$

Beide zusammen sind der gemessene Strom. Für diesen gilt nach (49) bis (54)

$$I = I_a + I_k = F(2\dot{X}_2 + \dot{X}_3) = F(2k_2 S - k_3 X). \quad (55)$$

Für den stationären Fall $\dot{S} = \dot{X} = 0$ ergibt sich der stationäre Strom:

$$I_{\text{st}} = \frac{Fl_1 k_2 k_3}{k_2 l_3 + k_3 l_2} \quad (56)$$

Bei schwacher Lichtintensität resultiert Proportionalität (Bild 19)

$$I_{\text{st}} = \frac{Fk_1 L}{k_2}, \quad (57)$$

bei starker Lichtintensität dagegen Konstanz

$$I_{st} = F \frac{k_1}{\alpha + \beta} . \quad (58)$$

Auch hierin zeigt sich eine gewisse Übereinstimmung mit den Meßergebnissen (vgl. Bild 30).

Da bei hinreichend niedrigen Potentialen $k_2 = 0$ und bei hinreichend hohen Potentialen $k_3 = 0$, nimmt der Strom nur bei mittleren Potentialen von null verschiedene stationäre anodische Werte an.

Für die zeitliche Änderung des Stromes bei Beginn der Belichtung erhält man durch Differentiation von (53) bei $t = 0$

$$\dot{I}_0 = \left(\frac{dI}{dt} \right)_{t=0} = 2Fk_2l_1 = 2Fk_1k_2L . \quad (59)$$

Laplace-Transformation von (52) führt zu der Lösung:

$$I = I_{st} \left[1 + 0,5 \left\{ (k/w) + 1 \right\} e^{+wt} - \left\{ (k/w) - 1 \right\} e^{-wt} \right] e^{-kt} - (\dot{I}_0 / 2w) (e^{-wt} - e^{+wt}) e^{-kt} , \quad (60)$$

wobei

$$k = (l_2 + k_3)/2 = (\alpha k_1L + k_2 + k_3)/2 \quad (61)$$

und

$$w = \sqrt{(l_2 - k_3)^2 - 4l_3k_2}/2 = \sqrt{(\alpha k_1L + k_2 - k_3)^2 - 4\beta k_1k_2L}/2 \quad (62)$$

bedeuten.

Die gefundene Strom-Zeitfunktion (60) soll im folgenden diskutiert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Bei hinreichend intensiver Belichtung und niedrigen Potentialen kann sich $4l_3k_2 > (l_2 - k_3)^2$ ergeben und damit w imaginär werden. Denn l_2 und l_3 hängen nach (51) linear von der Lichtintensität L ab. k_2 steigt und k_3 fällt mit steigendem Potential. Mit

$$w = i2\pi f \quad (63)$$

und den Eulerschen Gleichungen wird dann (60) zu

$$I = I_{st} + \left[(1/2\pi f)(\dot{I}_0 - I_{st}k) \sin 2\pi ft - I_{st} \cos 2\pi ft \right] e^{-kt} . \quad (64)$$

Mit den Substitutionen

$$I_{st} = -C \sin \delta \quad (65)$$

$$(\dot{I}_0 - I_{st}k)/W = C \cos \delta \quad (66)$$

zeigt sich, daß dieser einbedämpfter periodischer Einschwingvorgang mit der Frequenz f , der Phasenverschiebung δ und der Abklingkonstanten k ist:

$$I = I_{st} + [C \sin(2\pi f t + \delta)] e^{-kt}. \quad (67)$$

Ein Einschwingvorgang bei dem eventuell sogar negative Ströme (d. h. $C > I_{st}$) angenommen werden, wurde in einem engen Potentialbereich beobachtet (Bild 22). Allerdings wird der Vorgang bald aperiodisch.

Bei hinreichend niedrigen Potentialen wird $k_3 > k_2$ und bei hinreichend hohen Potentialen $k_3 < k_2$. Da $\alpha > \beta$ angenommen werden darf, ergibt sich in beiden Fällen $(\alpha l_1 + k_2 - k_3)^2 > 4\beta l_1 k_2$, und damit wird W reell. (60) läßt sich dann umformen zu:

$$I = I_{st} + \left[(1/W) (\dot{I}_0 - I_{st}k) \sinh Wt - I_{st} \cosh Wt \right] e^{-kt}. \quad (68)$$

Da der stationäre Strom in beiden Fällen $I_{st} = 0$ ist, vereinfacht sich (68) zu

$$I = (\dot{I}_0/W) \sinh Wt \cdot e^{-kt}. \quad (69)$$

Bei sehr niedrigen Potentialen tritt kein Stromfluß auf und bei hohen Potentialen erreicht der Strom nach Maßgabe von $\dot{I}_0$, wie beobachtet, zunächst schnell ein Maximum, um dann monoton wieder abzuklingen.

Oben wurde erwähnt, daß die Koeffizienten k_2 und k_3 in Wirklichkeit nicht zeitunabhängig sein werden, sondern allmählich abnehmen. Dies würde sich als Abnahme von k auswirken und ferner dazu führen, daß ein imaginäres W reell wird. Dadurch geht eine gedämpfte periodische Strom-Zeitfunktion in eine gedämpfte aperiodische Funktion über, wie dies auch gefunden wurde.

VII.6 Strom-Zeitverlauf bei und nach Belichtung mit intensivem Blitzlicht

Bei hinreichend intensiver Beleuchtungsstärke L geht wegen $k = 0,5(\alpha k_1 L + k_2 + k_3) \approx 0,5 \alpha k_1 L$ nach einer kurzen Zeit $t > 1/k$ die Strom-Zeitfunktion über in

$$I = I_{st} + (\dot{I}_0/2k - I_{st})e^{-(k - \psi)t}. \quad (70)$$

Der Strom fällt also relativ langsam von einem Anfangswert I_A mit einer von L unabhängigen Zeitkonstanten $k - \psi = k_3 + \frac{\alpha}{\beta} k_2$ auf I_{st} ab. Für den Anfangswert erhält man

$$I_A = \frac{\dot{I}_0}{2k} = \frac{2k_1 k_2 L}{k_1 L + k_2 + k_3} \quad (71)$$

Bei höheren Belichtungspotentialen nimmt k_2 und damit auch der Strom größere Werte an. Mit steigender Lichtintensität strebt der Strom gegen einen Sättigungswert $2k_2/\alpha$, der mit steigendem Potential zunimmt. Diese Abhängigkeit des Anfangsstromes von E und L entspricht den experimentellen Ergebnissen (Bild 30).

Nach der Belichtung klingt der Strom bei höheren Potentialen sehr schnell ab, da k_2 groß ist und deshalb noch vorhandene Ag-Atome sehr schnell verbraucht werden. Bei niedrigen Potentialen ist k_2 sehr klein. Die anodische Oxydation der Silberatome erfolgt daher sehr langsam und tritt weitgehend gegenüber der stromlosen Rückreaktion (10) zurück. Die am Ende des Blitzes vorhandene Konzentration der Ag-Atome ist höher als bei höheren Potentialen. Sie nimmt durch den Ablauf der beiden genannten Reaktionen mit einer Geschwindigkeit ab, die genügend niedrig ist, um nach dem Abklingen der Belichtung noch beobachtbar zu sein (Bild 29b). Der Stromabfall erfolgt um so schneller, je höher die Konzentration der OH^- -Ionen ist. Die Zeitkonstante ist bei $E_L = 1,15$ V in 0,1 m KOH etwa 0,3 ms, in 0,025 m KOH etwa 0,8 ms und in 0,01 m KOH bei $E_L = 1,175$ V etwa 1,9 ms. Daraus ist zu folgern, daß geschwindigkeitsbestimmend für die anodische Reaktion die Durchtrittsreaktion an der Phasengrenze Oxid/Lösung ist. Die Zeitkonstante für die Rückreaktion (10) ist demnach größer als ca. 1,9 ms.

VII.7 Zum Einfluß der Temperaturerhöhung durch Lichtabsorption

Um den Einfluß einer Temperaturerhöhung auf den Strom-Zeitverlauf abzuschätzen, wurde der durch Belichtung hervorgerufene anodische Strom bei verschiedenen, durch einen Thermostaten geregelten Anfangstemperaturen gemessen. Dabei ergibt sich im Bereich von $E_L = 1,3 \text{ V}$ bis $1,5 \text{ V}$ bei 60°C ein weniger als doppelt so hohes Strommaximum als bei 20°C und ein fünfmal so hohes als bei 0°C . Es wurde stets ein angenähert linearer Anstieg des Strommaximums mit der Temperatur gefunden. Der Strom klingt bei höheren Temperaturen jedoch schneller wieder ab als bei niedrigeren Temperaturen. Die umgesetzten Ladungen unterscheiden sich deshalb nach mehrminütiger Belichtung nur wenig.

Im folgenden sollen Höchstwerte für die Temperaturerhöhung innerhalb der Ag_2O -Schicht berechnet werden, die bei Belichtung mit der Beleuchtungsstärke L auftritt. Wenn γ das Verhältnis der absorbierten zur eingestrahlichten Energie ist, ist mit $c = 9,4 \cdot 10^{-5} \text{ W/cm}^2\text{Lux}$ die Wärmeerzeugung pro Flächeneinheit der Schicht

$$J_Q = \gamma c L. \quad (72)$$

Wenn x der Abstand eines Punktes in der Schicht der Dicke ξ von deren metallseitiger Grenze ist, gilt bei einer Wärmeleitfähigkeit $\lambda (\text{Ag}_2\text{O}) = 0,02 \text{ W/cm} \cdot \text{grd}$ im stationären Zustand für die Temperaturerhöhung $\Delta T(x) = T(x) - T(0)$ in x gegenüber der Metallgrenze die Differentialgleichung

$$dJ_Q/dx = \lambda (\text{Ag}_2\text{O}) d^2 \Delta T/dx^2. \quad (73)$$

Wenn der Wärmeübergang zur Lösung vernachlässigt wird, ergibt sich stationär

$$T(x) - T(0) = \frac{\gamma c L}{2 \xi \lambda} [\xi^2 - (\xi - x)^2]. \quad (74)$$

In einer $1 \mu\text{m}$ dicken Schicht beträgt die stationäre Temperaturdifferenz demnach höchstens

$$\Delta T_{\max} = \gamma \cdot L \cdot 24 \cdot 10^{-8} \text{ grd/Lux}. \quad (75)$$

Bei der höchsten Beleuchtungsstärke durch die Jod-Quarzlampe (Blende 5, Tab. 1) von $L = 3 \cdot 10^5$ Lux ergibt sich also ein vernachlässigbarer Temperaturunterschied innerhalb der Schicht von weniger als $\Delta T_{\max} = \gamma \cdot 0,07$ grad. Im Fall der intensivsten Lichtblitze mit $L = 1,3 \cdot 10^8$ Lux wäre allerdings, falls sich während der Dauer des Blitzes von $150 \mu s$ bereits der stationäre Zustand einstellen würde, mit $\Delta T_{\max} = \gamma \cdot 30$ grad zu rechnen; beim schwächsten Blitz mit $L = 0,7 \cdot 10^6$ Lux dagegen nur mit $\Delta T_{\max} = \gamma \cdot 0,15$ grad, was wieder zu vernachlässigen ist.

Im stationären Zustand, also besonders bei Langzeitbelichtung, fließt die gesamte absorbierte Wärme ins Metall ab und ruft an dessen Oberfläche ($x = 0$) einen Temperaturanstieg proportional zu $\sqrt{t}$ hervor. Da die Dicke der Silberschicht gegen die der Goldunterlage vernachlässigt werden kann, kann mit der Molwärme $C_p(\text{Au}) = 26,5 \text{ Ws/Mol} \cdot \text{grad}$, dem Molvolumen $V_m(\text{Au}) = 10,2 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ und der Wärmeleitfähigkeit $\lambda(\text{Au}) = 3,11 \text{ W/cm} \cdot \text{grad}$ gerechnet werden und man erhält durch Lösung der Wärmeleitungsgleichung bei konstanter Wärmezufuhr für ein idealisiertes eindimensionales Modell:

$$\begin{aligned} T(0,t) - T_0 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{J_0 \sqrt{t}}{\sqrt{\lambda(\text{Au}) \cdot C_p(\text{Au}) / V_m(\text{Au})}} \\ &= 3,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{grad}}{\text{Lux}} \gamma \cdot L \sqrt{t/s} \end{aligned} \quad (76)$$

Bei $L = 3 \cdot 10^5$ Lux ist

$$T(0,t) - T_0 = \gamma \cdot 11 \text{ grad } \sqrt{t/s}. \quad (77)$$

Nach 10 s wäre also bereits bei $\gamma = 1$ eine Temperaturerhöhung von 30°C erreicht. Hierbei würde aber durch Wärmeübergang zur Lösung bei freier Konvektion ungefähr $1,5 \text{ W}$ übergehen, also etwa die Hälfte der produzierten Wärme, so daß im ungünstigsten Fall mit Temperaturerhöhung dieser Größenordnung gerechnet werden muß.

Am Ende ($t = 150 \mu s$) der intensivsten Blitze ($L = 1,3 \cdot 10^8 \text{ Lux}$) wäre

$$T(0,t) - T_0 = \gamma \cdot 50 \text{ grad}. \quad (78)$$

Da aber γ sehr wahrscheinlich beträchtlich kleiner als 1 ist,

dürfte sich selbst bei den stärksten Intensitäten nur wenige Grad Temperaturerhöhung ergeben, bei den schwächeren Intensitäten ist der Effekt jedenfalls vernachlässigbar.

Da die Strom-Zeitkurven bei allen Lichtintensitäten ihre Gestalt beibehalten (Bild 29c), kann man wohl schließen, daß bei hohen Intensitäten kein neuer Effekt durch Aufheizung hinzukommt.

Zusammenfassung

Auf Silber-Aufdampfschichten von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ Dicke wurden in Kalilauge-Lösungen mit verschiedenen pH-Werten anodisch Silberoxid-Deckschichten mit gleichförmig steigendem Potential erzeugt; ihre Mengen wurden aus den geflossenen Ladungen ermittelt. An diesen Schichten wurden photochemische Effekte anhand anodischer Sekundärprozesse untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Elektrode mit gebündeltem "weißen" Licht konstanter Intensität beleuchtet. Die Belichtungszeiten wurden von 150 Mikrosekunden bis zu 1 Stunde, die Beleuchtungsstärken um vier Größenordnungen bis zu $1,3 \cdot 10^8$ Lux variiert.

Der Einfluß der Belichtung auf Silberoxid-Deckschichten wurde mittels der folgenden Meßmethoden untersucht:

1. Zeitabhängigkeit des stromlosen Potentials bei und nach Belichtung nach verschiedenen Vorgeschichten der Elektrodenoberfläche.
2. Potential-Zeitkurven bei konstantem Strom und periodischen Strom-Rechteckimpulsen mit und ohne Belichtung.
3. Strom-Zeitkurven während und nach Belichtung bei konstant vorgegebenem Potential.
4. Instationäre Strom-Potentialkurven bei gleichförmig steigendem und fallendem Potential im Anschluß an eine Belichtung bei konstantem Potential und Vergleich mit solchen Kurven ohne Belichtung.

Die Untersuchungen ergaben:

Nur Ag_2O ist empfindlich gegen Belichtung, nicht jedoch AgO oder Chemisorptionsschichten von Sauerstoff. Die beobachteten

Effekte lassen sich mit den folgenden Reaktionen deuten.

Bei Belichtung einer Ag_2O -Deckschicht, die auf einer durch mehrmalige Ag_2O -Deckschichtbildung und Reduktion aufgerauhten Elektrode anodisch gebildet wurde, entsteht aus dem Ag_2O ein Produkt S, mit der gleichen Oxydationszahl $s = 0$ wie Silber, das also aus Silberatomen besteht. Diese können sich teilweise zu Keimen zusammenlagern. Der gleichzeitig entstehende gelöste Sauerstoff rekombiniert offenbar zu Molekülen und entweicht. Bei niedrigeren Potentialen unter 1,2 V findet neben der Rückreaktion der photochemischen Zersetzung noch die anodische Oxydation der Silberkeime zu AgOH oder Ag_2O statt. Die hohe freie Enthalpie der Silberkeime begünstigt aber eine anodische Oxydation zu einem Produkt X mit der Oxydationszahl des AgO schon bei Potentialen ab 1,2 V, bei denen diese Reaktion zwischen massiven Phasen thermodynamisch ausgeschlossen wäre. Das Produkt X wird mit AgO^* bezeichnet. Es unterscheidet sich von normalem AgO kinetisch und thermodynamisch, denn es wandelt sich einerseits bei höheren Potentialen stromlos in AgO um, wird aber andererseits langsamer als AgO zum Ag_2O reduziert.

Die bei Belichtung auftretenden Strom-Zeitkurven lassen sich mit einem vereinfachten kinetischen Modell in ihren wesentlichen Zügen verstehen.

Versuche an glatten (frisch aufgedampften) Elektroden ergeben bei Belichtung der ersten gebildeten, dünnen Ag_2O -Deckschicht neben einer überwiegenden weiteren anodischen Oxydation des Silbers zu Ag_2O auch eine direkte anodische Oxydation von metallischem Silber zu AgO .

Eine Abschätzung ergibt, daß die Erwärmung der Elektrodenoberfläche durch absorbiertes Licht nur bei höchsten Beleuchtungsstärken eine Rolle spielen kann.

Anhang

Impulsgenerator

Für Messungen mit kurzen galvanostatischen Impulsen wurde der Generator entwickelt, der mit Transitorschaltungen ein-geprägte positive und negative Strom-Rechteckimpulse erzeugt. Die Schaltungen sind so ausgelegt, daß gleichzeitig auch positive und negative Spannungs-Rechteckimpulse entnommen werden können.

Der Generator besteht aus einzelnen Kanälen, die jeweils entweder nur positive oder nur negative Strom- bzw. Spannungs-impulse liefern. Da diese Kanäle jeweils durch ein positives Triggersignal extern getriggert werden können und nach Ablauf ihrer vorwählbaren Impulszeit wiederum ein positives Triggersignal ausgeben, lassen sich die einzelnen Kanäle in beliebiger Reihenfolge hintereinanderschalten. Es können somit vielfältige Impulsprogramme zusammengestellt werden.

Ein auf diese Weise vorgewähltes Programm kann mittels eines Tast-Trigger-Generators (Flipflop) von Hand mit Einzelimpulsen oder durch einen astabilen Multivibrator in periodischer Folge ausgelöst werden, außerdem kann durch Ringschluß von mindestens 2 Kanälen (Triggerausgang des letzten an Triggereingang des ersten Kanals) ein periodischer Ablauf des Programms erzielt werden. Weiterhin kann ein bestimmter Wert einer Meßgröße (Spannung) das Triggersignal mittels eines Spannungsdiskriminators (Schmitt-Trigger) auslösen.

Zu dem Gerät gehört noch ein operativer Verstärker (Burr & Brown, 1527), der die in den Impulskanälen erzeugten Rechteckimpulse durch entsprechenden Schaltungsaufbau^{48, 49} zu verschiedenartigen Impulsfunktionen umwandeln kann, insbesondere lassen sich auf diese Weise Dreiecksspannungen gewinnen.

Für die Versorgung des Gerätes mit den notwendigen stabilisierten Spannungen ist ein Netzteil angefertigt worden. Die Betriebsspannungen sind jedoch so gewählt, daß auch ein Betrieb mit Akkumulatoren möglich ist.

Das Gerät enthält 7 Einschübe. Ein 4"-Einschub ist mit dem Netzgerät bestückt. Ein 2"-Einschub enthält das Tast-Flip-flop, den Spannungsdiskriminator und den astabilen Multivibrator. In einem weiteren 2"-Einschub befindet sich der operative Verstärker. 2 anodische bzw. 2 kathodische Impulskanäle sind in vier weiteren 2"-Einschüben untergebracht.

Die von dem Tast-Flipflop, dem Spannungsdiskriminator, dem Multivibrator und die am Ende jedes Rechteckimpulses von den Kanälen ausgegebenen positiven Triggersignale sind größer +10 V und haben eine Anstiegsflanke kleiner $0,1 \mu\text{s}$. Zum Triggern der Kanäle können nur Signale von wenigstens +5 V mit einer Anstiegsflanke von mindestens $0,5 \mu\text{s}$ verwendet werden.

Der astabile Multivibrator liefert periodische Spannungs-Rechteckimpulse im Tastverhältnis 1:50, d.h. die Pausenzeit ist 50mal länger als die Impulszeit, die auf die festen Werte von 1, 10, 100 μs , 1, 10 ms einstellbar ist. Die Spannungen sind mit einem Potentiometer im Bereich von 0,2 V bis 10 V bei einer Ausgangsimpedanz kleiner als 50Ω wählbar (Bild A.1). Die Impulszeiten der einzelnen anodischen und kathodischen Kanäle können innerhalb 1 μs bis 100 s in Dekaden mit kontinuierlicher Zwischenwerteinstellung gewählt werden und sind für die Strom- und Spannungs-Rechteckimpulse des einzelnen Kanals von gleicher Dauer.

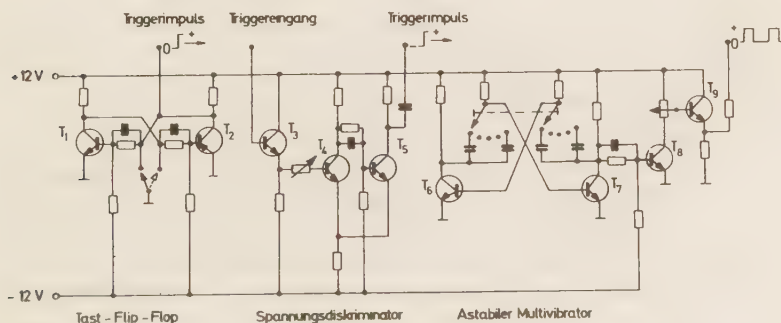


Bild A.1 Triggereinheiten

Die Anstiegs- und Abfallzeit der Stromimpulse sind kleiner $0,2 \mu\text{s}$ und die der Spannungsimpulse kleiner $0,1 \mu\text{s}$. Die Ströme sind im Bereich von $\pm 1 \mu\text{A}$ bis $\pm 0,5 \text{ A}$ in dekadischen Intervallen mit 2 Drehschaltern auf 2 Stellen genau einstellbar. Die Spannungen können kontinuierlich mit einem Potentiometer im Bereich 0 bis 10 V eingestellt werden. Die Ausgangsimpedanz für die Spannungsimpulse ist kleiner 50Ω .

Die Stromregeltransistoren T_{13} bzw. T_{14} haben Restströme kleiner 10 nA (Bild A.2 und A.3). Die Konstanz des geregelten Stromes ist auf weniger als ein Prozent gesichert, sofern die am Lastwiderstand entstehenden Spannungen kleiner als $\pm 10 \text{ V}$ bleiben. Die Schaltungen sind aber so ausgelegt, daß dieser Regelbereich auf $\pm 30 \text{ V}$ erweitert werden kann, wenn für die kathodischen bzw. anodischen Kanäle jeweils separate erdfreie Spannungsversorgungen ($\pm 12 \text{ V}$, 0, $\mp 12 \text{ V}$) zur Verfügung stehen und weiterhin die positive ($+12 \text{ V}$) bzw. negative (-12 V) Spannungsversorgung auf z.B. $+30 \text{ V}$ bzw. -30 V gegen Erde bezogen, gelegt wird. Die in den Schaltungen (Bild A.2 und Bild A.3) gezeichneten Erdverbindungen sind dann aber auf das Nullpotential der separaten erdfreien Spannungsversorgungen zu legen und nur das Erdpotential am Ausgang für die eingprägten Stromimpulse bleibt erhalten, d.h. nur die Stromregeltransistoren T_{13}

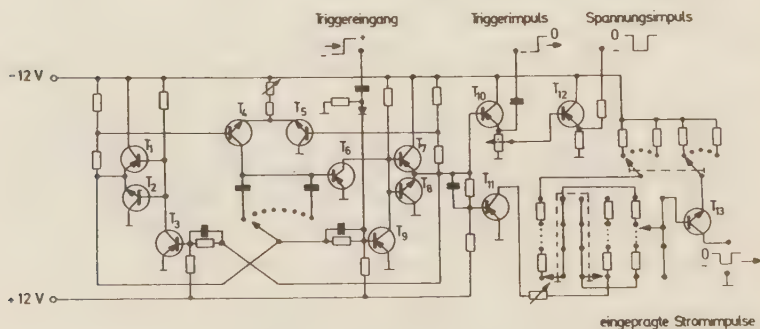


Bild A.2 Anodischer Impulskanal

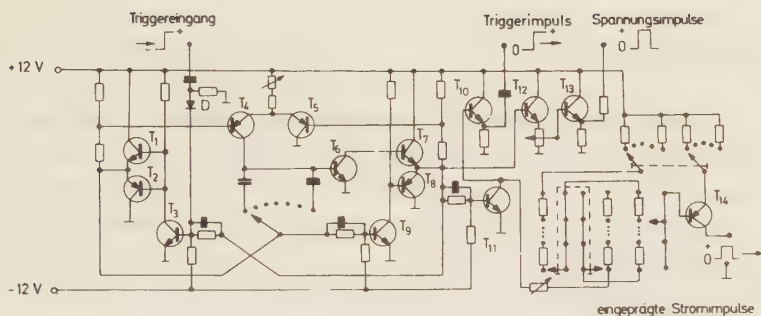


Bild A.3 Kathodischer Impulskanal

bzw. T_{14} werden mit erhöhter Betriebsspannung betrieben. Dadurch wird die Eichung für die Ströme nicht verändert.

Der Teil der Schaltungen mit den Transistoren T_1 bis T_9 (Bild A.2 und Bild A.3) der anodischen bzw. kathodischen Kanäle ist die jeweils zeitbestimmende Monoflop-Schaltung⁵¹, die nach Eingang eines positiven Triggersignals den Schaltzustand wechselt und nach Ablauf einer Zeit, die durch die Wahl der Kapazität und des Widerstandes bestimmt ist, in den Ausgangszustand zurückfällt.

Die anodischen und kathodischen Kanäle unterscheiden sich durch die Vertauschung der Spannungspolaritäten und den Ersatz der pnp-Transistoren durch npn-Transistoren und umgekehrt. Da das verwendbare Triggersignal stets positiv sein soll, muß dieses entweder den leitenden T_9 sperren (Bild A.2) oder den gesperrten T_3 öffnen (Bild A.3). Ebenso ist der Schaltungsaufbau für die Erzeugung der positiven Triggersignale am Ende des Rechteckimpulses verschieden.

Zur Regelung (Gegenkopplung) und für die Wahl der Größenordnung des Stromes dienen die Emitterwiderstände der Stromregeltransistoren T_{13} bzw. T_{14} (Bild A.2 bzw. Bild A.3). Diese Transistoren werden jeweils über die Basis mit den

durch das Widerstandsnetzwerk unterteilten Impulsen (Stromsteuerung fein) des Transistors T_{11} aufgesteuert.

Literaturverzeichnis

1. R. Luther and F. Pokorny, Z.anorg.allgem.Chem.57,290(1908).
2. I.A.Denison, Trans.elektrochem.Soc.90,387(1946).
3. A.Hickling and D.Taylor, Discuss.Faraday Soc.1,277(1947).
4. P.Jones, H.R.Thirsk and W.F.Wynne-Jones, Trans.Faraday Soc.52,1003(1956).
5. W.J.Hamer and D.N.Craig, J.elektrochem.Soc.104,206(1957).
6. H.Göhr und E.Lange, Z.phys.Chem.NF 17,100(1958).
7. B.N.Kabanov and D.I.Leikis, Z.Elektrochem.62,660(1958).
8. T.P.Dirkse and D.B.De Vries, J.phys.Chem.63,107(1959).
9. C.P.Wales and J.Burbank, J.elektrochem.Soc.106,885(1959).
10. T.P.Dirkse, J.elektrochem.Soc.106,920(1959).
11. B.D.Cahan, J.B.Ockermann, R.F.Amlie and P.Rüetschi, J.elektrochem.Soc.107,725(1960).
12. T.P.Dirkse, J.elektrochem.Soc.107,859(1960).
13. C.P.Wales, J.elektrochem.Soc.109,1119(1962).
14. M.R.Tarasevich, N.A.Shumilova and R.KH.Burshtein, Izv.Akad.Nauk SSSR 1,17(1964).
15. S.Yoshizawa and Z.Takehara, Denki-Kagaku 32,27(1964).
16. S.Yoshizawa and Z.Takehara, Denki-Kagaku 32,35(1964).
17. R.G.Barradas and G.H.Fraser, Can.J.Chem.42,2488(1964).
18. E.J.Casey and W.H.Moroz, Can.J.Chem.43,1199(1965).
19. C.P.Wales and Burbank, J.elektrochem.Soc.112,13(1965).
20. Yu.S.Gorodetskii, Elektrokhimiya 1,681(1965).
21. T.P.Dirkse, Elektrochem.Tech.4,163(1966).
22. A.Langer and J.T.Patton, J.elektrochem.Soc.114,113(1967).
23. T.P.Dirkse, J.elektrochem.Soc.106,453(1965).
24. J.A.McMillan, Chem.Rev.62,65(1962).
25. A.Breitenstein, Diplomarbeit (1966). Ber. Bunsenges. phys.Chem.71, 921(1967)
26. P.Stonehart, Electrochim.Acta 13,1789(1968).
27. P.Stonehart and F.P.Portante, Elektrochim.Acta 13,1805(1968).
28. H.Dietz und H.Göhr, Z.phys.Chem.223,113(1963).
29. H.Göhr und H.Reinhard, Z.Elektrochem.64,414(1960).

30. G.W.D. Briggs, M. Fleischmann, D.J. Lax and H.R. Thirsk
Trans. Faraday Soc. 64, 3121 (1968).
31. M. Fleischmann, D.J. Lax and H.R. Thirsk *ibid* 64, 3128 (1968).
32. M. Fleischmann, D.J. Lax and H.R. Thirsk *ibid* 64, 3137 (1968).
33. E. Lange, Z. phys. Chem. 226, 209 (1964).
34. J.M. Blocher and A.B. Garrett, J. Am. Chem. Soc. 99, 1594 (1947).
35. L. Young, Anodic Oxide Films, S. 302, Academic Press,
New York (1961).
36. H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, Aufl. 9,
S. 472. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1959).
37. A.A. Yakoleva, T.I. Borisova and V.I. Veselovskii, Russ.
J. Phys. Chem. 36, 763 (1962).
38. R. Koopmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 43 (1968).
39. A. Bewick and M. Fleischmann, Electrochim. Acta 11, 1397 (1966).
40. V.I. Veslovskii, Acta physichim. 14, 483 (1941); Zh. fiz. Khim.
22, 1302 (1948).
41. N.V. Kulkova and M.J. Temkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 105, 1021 (1955).
42. V. Scatturin, P.L. Bellon and A.J. Salkind J. Electrochem. Soc
108, 819 (1961).
43. K. Gossner und H. Polle Z. phys. Chem. NF 54, 93 (1967).
44. B. Stehlik und P. Weidenthaler, Collect. czechoslov. chem. Commun.
24, 1416 (1959).
45. B. Stehlik, P. Weidenthaler and J. Vlach, *ibid* 24, 1581 (1959).
46. P. Jones and H.H. Thirsk, Trans. Faraday Soc. 50, 732 (1954).
47. Landolt-Börnstein, Eigenschaften der Materie in ihren Aggre-
gatzuständen 2. Teil Bandteil b, Lösungsgleichgewichte I
S. 2-6, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962.
48. F. Donaubaue, H. Lucius und G. Negele, Elektronik S. 175, 205,
249 (1966).
49. Arbeitsblatt 6, Elektronik S. 231f (1966).
50. Siemens, Halbleiter-Datenbuch S. 420 1969/70
51. E. Schmitt, Elektronische Schalter und Kippstufen mit Tran-
sistoren, R. Oldenburg, München und Wien 1967.
52. H. Heller Dissertation Erlangen 1968
53. I.A. Kazarhovskii and A.V. Neiding, Dokl. Akad. Nauk SSSR,
713 (1951).
54. R. Memming, persönliche Mitteilung.

Liste der wichtigsten verwendeten Symbole

A	Produkt (Ag_2O) der Reduktion von X, dessen Konzentration	s	Oxydationszahl von S
a	Oxydationszahl von A	T	Temperatur
C	konstanter Faktor	t	Zeit
c	Umrechnungsfaktor	W	reziproke Zeitkonstante
F	Äquivalentladung	X	Produkt (AgO) der Oxydation von S, dessen Konzentration
f	Frequenz	x	Oxydationszahl von X
h	Wirkungsquantum	x	Ortskoordinate
I	Strom	α, β	Abschirmkonstanten von S bzw. X
$\dot{I}$	$= dI/dt$	δ	Phasenverschiebung
i	Stromdichte (auf geometrische Oberfläche bezogen)	$\mathcal{E}$	Potential
J_Q	Wärmestrom	$\mathcal{E}_a$	Ruhepotential
k	Geschwindigkeitskoeffizient	$\mathcal{E}\mathcal{E}_0$	absolute Dielektrizitätskonstante
L	Beleuchtungsstärke	κ	elektrische Leitfähigkeit
M	Molmasse	λ	Wärmeleitfähigkeit
N_L	Loschmidtzahl	ν	Frequenz
n	Teilchenmenge	ξ	Schichtdicke
p	Konzentration der Defekt-elektronen	ϱ	Dichte
q	Ladung pro Flächeneinheit	τ	Zeitkonstante
r	Rauhigkeitsfaktor	j^-	Absorptionskonstante
S	Produkt (Ag-Atome) der photochemischen Zersetzung von Ag_2O , dessen Konzentration		

Indices:

A, o	Anfangs-	k	kathodisch
a, s, x	Oxydationszustände	L	bei Belichtung
0, 1, 2	(s. Anmerkung S. 18)	st	stationär
a	anodisch		
gel	gelöst		
K	Keim		

Lebenslauf

Am 13. 7. 1936 wurde ich als Sohn des Bauingenieurs Erich Breitenstein und seiner Ehefrau Klara, geb. Buthe, in Leuna Rgbz. Halle, geboren.

Die Grundschule besuchte ich von 1942 bis 1950 in Leuna. Den anschließenden Besuch der Oberschule in Merseburg beendete ich 1954 mit dem Abitur.

Eine Lehrausbildung zum Betriebsschlosser erhielt ich von 1954 bis 1956 in den Chemischen Werken Leuna. Von 1956 bis 1957 arbeitete ich als technischer Zeichner in einem Konstruktionsbüro des gleichen Werkes.

Im Jahre 1957 wurde ich an der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg für die Fachrichtung Ingenieur-Ökonomie immatrikuliert. Dieses Studium blieb ohne Abschluß, als ich im Herbst 1959 in die Bundesrepublik kam. Die für das Studium an den Hochschulen der Bundesrepublik notwendige Zulassungsbescheinigung erlangte ich nach einem halbjährigen Kursus in Erlangen im Frühjahr 1960.

Vom Sommersemester 1960 bis zum Wintersemester 1966 studierte ich Physik an der Universität Erlangen. Unter Anleitung von Universitätsdozent Dr. H. Göhr fertigte ich am Institut für Physikalische Chemie der Universität Erlangen von 1965 bis 1967 die Diplomarbeit an. Ihr Thema lautete: Anodische Sauerstoff-Chemisorption an aufgedampften Silberelektroden. Seit der Haupt-Diplomprüfung im Februar 1967 arbeite ich am gleichen Institut an der Anfertigung dieser Dissertation.

Im März 1967 habe ich geheiratet.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
